

KEIVISON ALMEIDA MONTEIRO

**REMOÇÃO DE TOXICIDADE DE ESGOTOS SECUNDÁRIOS COM CARVÃO
ATIVADO PRODUZIDO DE LODO BIOLÓGICO INDUSTRIAL**

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

Orientadora: Ann Honor Munteer

Coorientadoras:

Renata Pereira Lopes Moreira
Ana Augusta Passos Rezende

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

M775r
2023 Monteiro, Keivison Almeida, 1996-
Remoção de toxicidade de esgotos secundários com carvão
ativado produzido de lodo biológico industrial / Keivison
Almeida Monteiro. – Viçosa, MG, 2023.
1 dissertação eletrônica (113 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Ann Honor Mounter.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Civil, 2023.

Referências bibliográficas: f. 85-105.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.235>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Lodo residual. 2. Esgotos. 3. Pirólise. 4. *Raphidocelis
subcapitata*. 5. Cosméticos - Indústria. 6. Águas residuais -
Purificação - Tratamento biológico. 7. Testes de toxicidade.
I. Mounter, Ann Honor, 1959-. II. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDD 22. ed. 628.35


KEIVISON ALMEIDA MONTEIRO

**REMOÇÃO DE TOXICIDADE DE ESGOTOS SECUNDÁRIOS COM CARVÃO
ATIVADO PRODUZIDO DE LODO BIOLÓGICO INDUSTRIAL**


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

APROVADA: 15 de fevereiro de 2023

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 KEIVISON ALMEIDA MONTEIRO
Data: 02/05/2023 11:05:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Keivison Almeida Monteiro
Autor

Documento assinado digitalmente
 ANN HONOR MOUNTEER
Data: 03/05/2023 09:06:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ann Honor Mounteer
Orientadora

A minha mãe Maria Nilza, dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus que em sua grandiosidade me faz dia após dia compreender que na minha pequenez tudo posso se nele crer, pelo dom da vida e presença nos momentos de fraqueza onde pude sentir a sua mão a me sustentar.

A minha mãe Nilza pelo amor que transcende, pelo exemplo de honestidade e dedicação e por fazer dos meus sonhos os seus. Ao meu pai Monteiro que apesar da distância, dificuldades e circunstâncias sempre se fez presente na minha formação como cidadão e profissional.

As minhas tias Nide e Lice pelo amor, atenção e preocupação que demonstram por eu estar tão longe de casa.

A toda minha família pelo carinho, orações, atenção, compreensão da minha ausência enquanto me dedicava a concretização deste sonho, por acreditarem em mim e vibrarem pelas minhas conquistas.

A minha orientadora Dra. Ann Mounteer, pelas orientações, ensinamentos, dedicação, compreensão e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado por acreditar na pesquisa, pela confiança depositada e por ser um exemplo de profissional a qual admiro e me espelharei em ser.

As minhas coorientadoras Ana Augusta e Renata Moreira, por acreditar em meu potencial, pelo carinho, atenção, paciência, ensinamentos e orientações. Obrigado em especial a Renata Moreira, por ter me acolhido no grupo Lanaqua e me feito apaixonar pelos nanomateriais e química ambiental.

Ao meu estagiário José Ferreira, ou como chamo carinhosamente de “João”, por caminhar juntamente comigo nesta pesquisa, pela paciência, dedicação e companheirismo nas várias madrugadas vividas dentro do Lesa.

Aos meus amigos que fizeram com que meus dias sejam mais leves e que mesmo à distância sempre se preocuparam e torceram por mim. A João Camilo e Leticia Sartori que me acolheram em Viçosa - MG e são meus companheiros e cúmplices, a Cristian Bezerra que mesmo distante nunca se fez ausente e a Dra. Mylena Junqueira pelas orientações e por acreditar em meu potencial.

A família “lgbtqiaheteros+” que nunca me deixaram esquecer que o lazer também faz parte da vida acadêmica e não compete com a responsabilidade.

Aos brothers da república Mundial 102 que sempre estiveram dispostos a escutar as lamentações da vida do pós-graduando.

A todos os pesquisadores e colaboradores do LESA – Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental pela companhia, ajuda e momentos de descontração. A Priscila Silva e Karina Sanjuan pela amizade, paciência e troca de conhecimentos.

Aos meus amigos do mestrado, Caroline Piccoli e Aline Santos, que me socorreram durante a realização das análises da pesquisa e Bárbara dos Santos pela ponte entre a pesquisa e a indústria.

A mim pela persistência, dedicação e força mental ao meio ao caos da pós-graduação.

Aos integrantes da banca examinadora, por terem aceitado o convite em contribuir com este trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudo.

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

E a todos aqueles que direta e indiretamente fizeram parte desta conquista.

“A ciência sem o pesquisador é apenas uma palavra morta.”

(Keivison Monteiro)

RESUMO

MONTEIRO, Keivison Almeida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2023. **Remoção de toxicidade de esgotos secundários com carvão ativado produzido de lodo biológico industrial.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientadoras: Renata Pereira Lopes Moreira e Ana Augusta Passos Rezende.

A aplicação do conceito da economia circular para o gerenciamento do lodo industrial tem atraído atenção de vários pesquisadores. A expectativa é a reutilização e agregação de valor ao biossólido gerado nas estações de tratamento de efluentes, com sua conversão em produto e reintrodução no tratamento de efluente. A indústria cosmética tem por característica fabril a elevada geração de efluentes com elevada demanda química de oxigênio (DQO) devido a compostos recalcitrantes e tóxicos e, conseqüentemente, geração de volumes expressivos de lodo durante o processo de tratamento do efluente. Assim, o objetivo deste trabalho foi a síntese de carvão ativado (CA) utilizando lodo da indústria cosmética como material precursor e sua aplicação na remoção de matéria orgânica e toxicidade de esgotos tratados em nível secundário. O lodo foi pirolisado em leito fixo, com fluxo de nitrogênio, a 450 °C (L450) e 550 °C (L550), por 60 min. Os carvões produzidos foram caracterizados quanto ao rendimento, espectroscopias na região do infravermelho com transformada de Fourier, difração de raio X e de Raman, análises termogravimétrica, elementar e imediata, pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios adsorptivos e aplicado no tratamento terciário. O bio-óleo produzido na pirólise foi caracterizado por cromatografia gasosa. As imagens MEV dos biocarvões apresentaram abertura de poros e superfície irregular. Os espectros de raio X demonstraram a formação de estruturas cristalinas, os de Raman demonstraram a formação de rede desorganizada e desordenada de carbono e o FTIR a presença de grupamentos fosforados (P-O-P e P=O). Os valores do índice de iodo e azul de metileno para ambos carvões (L450: 1373,7 ± 8,4 mg I₂/g e 11,7 ± 0,1 mg AM/g e L550: 1419,9 ± 9,4 mg I₂/g e 13,1 ± 1,8 mg AM/g) indicam a presença de microporosidade e mesoporosidade, respectivamente. O pH_{pcz} foi ácido, de 2, 3 e 4 para L450 e L550, respectivamente. O bio-óleo apresentou compostos ácidos e hidrocarbonetos de interesse industrial e com potencial combustível. A melhor dose do L450 no esgoto doméstico foi de 2,5 g/L para remoção de DQO e COT, com

as seguintes capacidades de adsorção (q): $q_{DQO} = 12,2 \pm 2,3$ mg/g e $q_{COT} = 4,5 \pm 0,2$ mg/g. A melhor dose para o esgoto industrial foi de 1 g/L, com $q_{DQO} = 15,6 \pm 3,4$ mg/g e $q_{COT} = 6,8 \pm 1$ mg/g. A cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem para o esgoto industrial e o modelo pseudo-primeira ordem para o esgoto doméstico, enquanto para a isoterma o melhor ajuste foi ao modelo de Freundlich para ambos os esgotos. Foi demonstrado que o adsorvente pode ser utilizado mais de uma vez. Os carvões ativados produzidos se mostraram competitivos com um carvão ativado comercial no tratamento terciário dos esgotos, com o L450 capaz de reduzir a toxicidade do esgoto doméstico em 14 vezes e eliminar a toxicidade do esgoto industrial. A partir dos resultados pode-se dizer que o lodo da indústria cosmética é promissor como matéria-prima para a produção de CA e este possui potencial para aplicação no tratamento terciário de esgotos.

Palavras-chave: Esgoto municipal. Produtos capilares. Pirólise. *Raphidocelis subcapitata*. Tratamento terciário.

ABSTRACT

MONTEIRO, Keivison Almeida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2023. **Removal of toxicity from secondary sewage with activated charcoal produced from industrial biological sludge.** Adviser: Ann Honor Munteer. Co-advisers: Renata Pereira Lopes Moreira and Ana Augusta Passos Rezende.

The application of the circular economy concept to the management of industrial sludge has attracted the attention of several researchers. The expectation is to reuse and add value to the biosolids generated in wastewater treatment plants, with its conversion into a product and reintroduction into wastewater treatment. Cosmetic manufacturing plants typically produce large volumes of effluents with high chemical oxygen demand (COD) due to recalcitrant and toxic compounds and consequently generate significant volumes of sludge during effluent treatment. The objective of this study was the synthesis of activated charcoal (AC) using cosmetic sludge as precursor material and its application in the removal of organic matter (COD and TOC) and biological activity of domestic and industrial secondary sewage. The sludge was pyrolyzed in a fixed bed, under a nitrogen atmosphere at 450 °C (L450) and 550 °C (L550) for 60 min. The charcoals produced were characterized in terms of yield, Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction and Raman spectroscopies, thermogravimetric, elemental and immediate analyses, point of zero charge (pH_{pzc}), scanning electron microscopy (SEM), adsorptive assays and used in tertiary treatment of domestic and industrial wastewaters. The bio-oil produced in the pyrolysis was characterized by gas chromatography. The SEM images of the charcoals showed pore openings and irregular surfaces. The X-ray and Raman spectra demonstrated the formation of disorganized and disordered carbon crystals and the FTIR the presence of phosphorus groups (P-O-P and P=O), due to activation with phosphoric acid. Iodine and methylene blue indices for both charcoals (L450: 1373.7 ± 8.4 mg I₂/g and 119.3 ± 8.4 mg AM/g and L550: 1419.9 ± 9.4 mg I₂/g and 133.4 ± 19.1 mg AM/g) indicated the presence of microporosity and mesoporosity, respectively. The pH_{pzc} was acidic, with values of 2.3 and 4 for L450 and L550, respectively. The bio-oil presented acid compounds and hydrocarbons of industrial interest and with fuel potential. The best dose of L450 for removal of COD and TOC in domestic sewage was 2.5 g/L, with the following adsorption capacities (q): q_{COD} = 12.2 ± 2.3 mg/g and q_{TOC} = 4.5 ± 0.2 mg/g.

The best dose for industrial sewage was 1 g/L, with $q_{\text{COD}} = 15.6 \pm 3.4$ mg/g and $q_{\text{TOC}} = 6.8 \pm 1$ mg/g. The pseudo-second order model best described the adsorption kinetics for both wastewaters, while for the isotherm the best fit was the Freundlich model. It was demonstrated that the adsorbent could be used more than once. The activated charcoals produced proved to be competitive with a commercial activated carbon in the tertiary treatment of sewage, with the L450 reducing the toxicity of domestic sewage 14-fold and eliminating the toxicity of industrial sewage. Based on these results, the cosmetic industry sludge is a promising raw material for production of activated charcoal with potential for application in tertiary sewage treatment.

Keywords: Hair care products. Municipal sewage. Pyrolysis. *Raphidocelis subcapitata*. Tertiary treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rota de síntese de Adsorvente por ativação física e química	25
Figura 2: Fluxograma dos procedimentos da pesquisa	41
Figura 3: Esquema do reator de pirólise	42
Figura 4: Análise termogravimétrica do lodo cosmético (a) e dos carvões ativados L450 (b) e L550 (c)	59
Figura 5: Espectrograma do infravermelho com transformada de Fourier do LE, L450, L550 e BO450	61
Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do lodo e dos carvões ativado	63
Figura 7: Composição química do lodo (a) e dos carvões ativados L450 (b) e L550 (c)	64
Figura 8: Difrátogramas de raios – X do lodo cosmético (LE), carvão ativado a 450 °C e 550 °C	65
Figura 9: Espectroscopia Raman do lodo e dos carvões ativados	66
Figura 10: Ponto de carga zero (pH _{pcz}) dos carvões ativado	67
Figura 11: Efeito da dose do adsorvente na remoção de DQO e COT para esgotos secundários doméstico (a) e industrial (b), no tempo de contato de 24 h, temperatura 25 °C e agitação do sistema de ± 80 rpm	71
Figura 12: Ajustes dos modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem (– –), pseudo-segunda ordem (—) e Elovich (- - - -) e gráfico de resíduos (▼) pseudo-primeira ordem, (●) pseudo-segunda ordem, (▲) Elovich, para remoção de DQO (a e c) e COT (b e d).	73
Figura 13: Ajustes aos modelos de Langmuir (– – –) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário doméstico. Condições experimentais: temperatura de 20 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 2,5 g/L	78
Figura 14: Ciclos de reutilização do adsorvente para remoção de DQO (■) e COT (●) do esgoto secundário doméstico (a) e industrial (b). Condições experimentais esgoto secundário doméstico: 25 °C, 240 min, 80 rpm, 2,5 g/L CA. Condições experimentais esgoto secundário industrial: 50 °C, 240 min, 80 rpm, 1 g/L CA.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de lodo gerado no tratamento de efluentes da industrial de cosméticos	22
Tabela 2: Estudos com lodo industrial como material precursor para a síntese de adsorventes para remoção de poluentes	24
Tabela 3: Parâmetros de produção e caracterização de carvões ativados derivados de lodo industrial em trabalhos encontrados na literatura	27
Tabela 4: Aplicação de carvão ativado de diferentes origens para remoção de poluentes e a avaliação de toxicidade pós-tratamento.....	36
Tabela 5: Codificação das amostras	43
Tabela 6: Métodos utilizados na análise imediata do lodo biológico e carvão ativado	44
Tabela 7: Métodos utilizados na caracterização de efluentes	48
Tabela 8: Balanço de massa da síntese, análise imediata e elementar, poder calorífico e lavagem e neutralização dos carvões ativados, bio-óleo e lodo.	54
Tabela 9: Composição do bio-óleo.....	68
Tabela 10: Caracterização dos esgotos secundários e dos efluentes de lavagem dos biocarvões	70
Tabela 11: Parâmetros e coeficientes de determinação dos modelos cinéticos para adsorção de DQO e COT dos esgotos doméstico e industrial	76
Tabela 12: Resumo das métricas estatísticas para cinética de adsorção	77
Tabela 13: Parâmetros e coeficientes de determinação dos modelos de isoterma para adsorção de DQO e COT dos esgotos doméstico e industrial	79
Tabela 14: Resumo das métricas estatísticas para isoterma de adsorção	80
Tabela 15: Caracterização dos esgotos secundários antes e após o tratamento adsorptivo.....	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ABIPEC Associação brasileira da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos
- ABNT Associação brasileira de normas técnicas
- ADS Adsorção
- AIC Akaike Information Criterion
- Al Alumínio
- AM Azul de metileno
- ANVISA Agencia nacional de vigilância sanitária
- ASTM American society for testing and materials
- BET Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio
- BO450 Bio-óleo obtido após pirólise a 450 °C
- CA Carvão ativado
- Ca Cálcio
- CETESB Companhia ambiental do estado de São Paulo
- CI25% Concentração inibitória de crescimento à 25% de algas
- CO₂ Dióxido de carbono
- COT Carbono orgânico total
- Cr Cromo
- DBO Demanda bioquímica de oxigênio
- DQO Demanda química de oxigênio
- DRX Difração de raio X
- DTG Derivada primeira da termogravimetria
- EDIS Espectroscopia de energia dispersiva
- EDS Efluente doméstico secundário

EIS Efluente industrial secundário

EL razão entre o volume do efluente gerado e massa do carvão ativado

EL450 efluente de lavagem carvão 450 °C

EL550 efluente de lavagem carvão 550 °C

EMR Erro médio relativo

FTIR Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC-MS Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

HPPC Industria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos

IAM Índice de azul de metileno

INI Índice de iodo

L450 Carvão ativado obtido após pirólise a 450 °C

L550 Carvão ativado obtido após pirólise a 550 °C

LB Lodo biológico

MEV Microscopia eletrônica de varredura

Mg Magnésio

min Minutos

MO Matéria orgânica

MS Matéria seca

N Nitrogênio

NBR Norma brasileira regulamentadora

NI Número de iodo

P Fósforo

Pb Chumbo

PCS Poder calorífico superior

pH Potencial Hidrogeniônico

pH_{pcz} pH de ponto de carga zero

R² Coeficiente de determinação

R²_{aju} Coeficiente de determinação ajustado

RMSE Erro quadrado médio

rpm rotação por minuto

SBET Área superficial BET

T Temperatura

TGA Termogravimetria

TR Tempo de residência

UASB Reator anaeróbio de fluxo ascendente

UT25% Unidade tóxicas

VT Volume de poros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1. Indústria cosmética.....	20
2.2. Lodos industriais.....	22
2.3. Rota de síntese de carvão ativado	24
2.4. Aplicação de carvão ativado na remoção de toxicidade	33
4. OBJETIVOS	40
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	41
5.1. Coleta e preparo do material precursor	41
5.2. Síntese e balanço de massa do carvão ativado e seus subprodutos	41
5.2.1. Ativação química e pirólise	41
5.2.2. Lavagem de neutralização	43
5.2.3. Rendimento da síntese do carvão	43
5.3. Caracterização físico-química dos materiais	44
5.3.1. Análise imediata.....	44
5.3.2. Análise elementar	44
5.3.3. Termogravimetria - TGA	44
5.3.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR	45
5.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	45
5.3.6. Difração de Raios X - DRX	45
5.3.7. Espectro Raman	45
5.3.8. pH de ponto de carga zero - pH _{pzc}	45
5.3.9. Determinação da microporosidade – Adsorção de iodo.....	46
5.3.10. Determinação de mesoporosidade – Adsorção de azul de metileno	47
5.3.11. Composição do bio-óleo	47
5.3.12. Poder calorífico superior	48
5.4. Fontes e caracterização dos esgotos	48
5.5. Processo de adsorção	49

5.5.1. Dose do adsorvente	49
5.5.2. Cinética de adsorção	49
5.5.3. Isotermas de adsorção.....	50
5.5.4. Regeneração	51
5.6. Análise estatística.....	51
5.7. Tratamento terciário para remoção de toxicidade dos esgotos	52
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1. Síntese e caracterização física, química e textural do carvão ativado, seus subprodutos e do material precursor	54
6.1.1. TGA.....	58
6.1.2. FTIR	60
6.1.3. MEV	62
6.1.4. DRX	64
6.1.5. Espectro Raman	66
6.1.6. pH de ponto de carga zero (pH _{pcz})	67
6.1.7. CG-MS.....	68
6.2. Caracterização dos efluentes	70
6.3. Ensaio de adsorção	71
6.3.1. Influência da dose do adsorvente	71
6.3.2. Cinética	72
6.3.3. Isotermas de adsorção de DQO e COT	78
6.3.4. Ciclos de regeneração	81
6.4. Remoção de toxicidade	82
7. CONCLUSÕES.....	84
REFERÊNCIAS.....	85
APÊNDICE A - Resultados da análise cromatográfica do bio-óleo	106
APÊNDICE B – Isotermas de adsorção de DQO e COT a diferentes temperaturas	109

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos sobre a poluição da água por contaminantes emergentes a partir de produtos cosméticos ganharam notoriedade. O desenvolvimento desses produtos de forma acelerada visa atender a demanda crescente da população diante do aumento dos cuidados pessoais com a saúde e bem-estar. Conseqüentemente, houve o aumento do descarte de compostos cosméticos como solventes, surfactantes, corantes, protetores solares, fragrâncias, entre outros, e seus metabólitos. As interações entre essas substâncias nos efluentes ainda não são bem compreendidas, mas sabe-se que podem afetar a saúde humana e a fauna aquática, uma vez que muitos desses compostos são considerados ambientalmente persistentes e bioacumulativos (LIMA et al., 2022).

A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC), tem um papel importante na economia e postos de trabalho no Brasil. O setor cosmético no ano de 2020 teve lucro de US\$ 24 bilhões e aumento de 4,5% na geração de postos de trabalho em comparação com o ano anterior (ABIPEC, 2022). Este setor industrial pode ser dividido em cinco segmentos principais, cuidados com a pele, cuidados com cabelo, maquiagem, fragrâncias e protetor solar. O setor é caracterizado por produção em batelada, com baixo consumo energético e elevada demanda de água, tanto para a higienização das instalações fabris quanto para a incorporação nos produtos, o que leva à geração de efluentes com elevados teores de DQO, incluindo a presença de compostos recalcitrantes (LUKMAN ABIDEMI et al., 2018; MELO et al., 2013).

Devido a necessidade do tratamento dos elevados volumes de efluentes desse setor, quantidades consideráveis de lodo são geradas com a necessidade de destinação final que fuja dos aterros sanitários. Esses resíduos semissólidos possuem natureza orgânica e possibilidade de gerenciamento de acordo com a economia circular, com conversão em produto de valor agregado (GEISSDOERFER et al., 2017; ODA et al., 2021).

Dada sua composição, o lodo apresenta potencial como precursor de carvão ativado (CA), sendo uma rota promissora de destinação do lodo que elimina a poluição secundária da destinação e disposição inadequada, e permite a sua reutilização no tratamento de fluxos gasosos e aquosos para a remoção de compostos indesejáveis (XU et al., 2015).

Os CA são materiais com elevado teor de carbono, constituídos de heteroátomos, altamente adsorventes e que apresentam área superficial específica

elevada, porosidade desenvolvida e grupamentos químicos funcionais de superfície (ZHOU et al., 2021). O CA é amplamente utilizado no segmento sanitário para tratamento terciário de esgotos para a remoção de compostos persistentes ao tratamento secundário, como conservantes, metais, corantes, antibióticos, desreguladores endócrinos, entre outros (DAOUDA et al., 2021; ELIAS et al., 2021; MANDAL et al., 2021). O tratamento por CA pode reduzir, consideravelmente, a demanda química de oxigênio (DQO) e mitiga o efeito tóxico dos efluentes no ambiente aquático onde são lançados (GUL et al., 2021).

Diante disso, no presente trabalho teve-se por escopo a utilização de lodo ativado de uma fábrica de produtos capilares para a síntese de CA e sua aplicação no tratamento terciário de esgotos para a remoção de matéria orgânica (DQO, COT) e toxicidade.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Indústria cosmética

A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC), cresceu e se consolidou na virada do século XIX para o XX (1801 a 1900) com a crescente industrialização e aumento da inserção da mulher no setor produtivo e, conseqüentemente, a sua consolidação do poder de compra (ABIHPEC, 2019). As transformações ocorridas no setor cosmético podem ser atribuídas principalmente a participação feminina no mercado de trabalho, mas também, a qualidade de vida, renda da população e aumento da longevidade (PATIDAR E SRIVASTAVA, 2022).

Nas últimas décadas, o setor cosmético teve outros estímulos para o seu crescimento, como a cultura difundida de cuidados com a saúde e o bem estar, produtos infantis e o aumento da inserção masculina com os cuidados com a beleza e saúde (BOM et al., 2019).

O crescimento da indústria cosmética no Brasil nos anos de 2021/2020 foi na ordem de 4,5% na geração de empregos e 5,4% nas instalações industriais, contando com 3.397 empresas em funcionamento e regularizadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) no ano de 2022. Desse montante, 2.011 estão situadas na região sudoeste e 293 no estado de Minas Gerais (ABIPEC, 2022). O crescimento desse setor se manteve forte mesmo com a pandemia da Covid-19, o que impôs diversas limitações financeiras e de mobilidade no país. O Brasil é o quarto maior consumidor de cosméticos do mundo e o primeiro da América Latina, com mais de 30% de *market share* dessa região (ROMANO et al., 2021). O Brasil ainda se destaca como segundo maior produtor mundial de fragrâncias, produtos masculinos e desodorantes (ABIPEC, 2022).

De acordo com a resolução nº 211 de 2005 da Anvisa, adota-se como definição de cosméticos, produtos de higiene pessoal e perfumaria (ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2005):

Preparações constituídas por substâncias naturais ou sintetizadas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e/ou corrigir odores corporais e/ou protegê-lo ou ainda mantê-lo em bom estado.

Os produtos cosméticos têm funções variadas desde a aplicação externa ao corpo que inclui limpeza, perfumação e mudanças de aparência bem como manter uma visão socialmente desejada do corpo (LUKMAN ABIDEMI et al., 2018). Os cosméticos podem ser divididos em diferentes categorias como higiene das mãos, higiene oral, proteção solar, repelentes de insetos, higiene íntima, higiene e etiqueta respiratória e tratamento e limpeza da pele, dos cabelos e unhas (LIMA et al., 2022).

A produção desses cosméticos procede-se de forma geral em batelada, com baixo consumo energético e grande demanda de água, sendo esta a principal matéria-prima. Além de ser incorporada em diversos produtos, a água também é utilizada nos sistemas de resfriamento, geração de vapor, bem como nos procedimentos de limpeza e sanitização de máquinas e equipamentos (BOM et al., 2019; MELO & MOUNTEER, 2017). As principais etapas do processo produtivo de cosméticos são (RIEGEL E STAUDT, 2012):

- Recebimento de matérias-primas, armazenagem e estoque de embalagens para os produtos acabados e demais;
- Pesagem e separação da matéria-prima, incluindo as análises físico-químicas e/ou microbiológicas;
- Adição das matérias-primas e água purificada para execução da formulação do produto;
- Aquecimento e/ou resfriamento dos reatores, conforme necessidade de produção;
- Controle do produto final com análises físico-química e/ou biológicas;
- Limpeza e sanitização das instalações produtivas;
- Inspeção e controle de qualidade;
- Envase/embalagem/armazenamento e expedição do produto acabado.

É nítida a grande quantidade de matérias-primas e produtos complementares utilizada na produção de cosméticos. A água se destaca como principal matéria-prima no processo produtivo pois corresponde a até 90% das formulações, porém muitas das outras matérias-primas utilizadas, como detergentes, emulsificantes, ésteres de ácidos graxos, corantes, tensoativos, solventes orgânicos e óleos, têm elevada toxicidade e possíveis efeitos nocivos ao ambiente e ao homem (LIMA et al., 2022).

Devido ao elevado consumo de água no processo produtivo, uma grande quantidade de efluente é gerada, com a presença de várias substâncias, muitas das

quais são pouco biodegradáveis e, portanto, recalcitrantes ao tratamento biológico, sendo lançados no corpo d'água receptor do efluente tratado ou adsorvidos no lodo biológico do tratamento aplicado, gerando assim preocupações secundárias com estes poluentes (YANG et al., 2017).

Os efluentes da indústria de cosméticos apresentam compostos amplamente conhecidos e pouco biodegradáveis como surfactantes e corantes, as fragrâncias, microplásticos e protetor solar, sendo estes apolares. Esses efluentes podem atingir uma demanda química de oxigênio (DQO) na ordem de 100.000 mg.L⁻¹ e óleos e graxas na concentração de 1.420 mg.L⁻¹ (LUKMAN ABIDEMI et al., 2018; PUYOL et al., 2011).

Muitas das substâncias refratárias causam efeitos tóxicos nos organismos aquáticos e podem trazer efeitos adversos à saúde humana (ARAÚJO et al., 2022; BILAL et al., 2020). Uma vez que o tratamento biológico convencional não remove totalmente esses poluentes devido as suas propriedades físico-químicas, torna-se necessário de desenvolver alternativas de tratamento capazes de removê-los (EBELE et al., 2017; LIMA et al., 2022).

2.2. Lodos industriais

Um dos grandes desafios enfrentados no século XXI é a transição da atual economia linear para a economia circular, compreendo os resíduos sólidos como uma oportunidade e não como um passivo (SILVESTRI et al., 2021). Os lodos gerados nas estações de tratamento de esgotos industriais apresentam a sua composição variável com o setor industrial e o processo produtivo. Características típicas do lodo produzido na indústria de cosméticos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição de lodo gerado no tratamento de efluentes da industrial de cosméticos

MS (%)	MO (%)	pH	P (mg/g)	Ca (mg/g)	Al (mg/g)	Mg (mg/g)	N (mg/g)
34,7	86,4	6,7	-	15	16	3	25,4

MO = matéria orgânica; MS = matéria seca; pH = potencial hidrogeniônico

Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2022.

O tratamento e reaproveitamento do lodo é um elemento crucial de um plano de gerenciamento adequado. Do ponto de vista da sustentabilidade, a recuperação

de recursos é considerada muito benéfica para economia e ambiente (KACPRZAK et al., 2017). A depender das características físico-químicas do lodo, algumas limitações são impostas ao seu gerenciamento. Por exemplo, não se recomenda a aplicação no solo se o lodo apresentar alto teor de metais, e a pirólise é inviável para lodo com elevado teor de matéria inorgânica (WANG et al., 2017).

As formas de disposição mais comuns dos lodos industriais continuam sendo aterro sanitários, despejo no oceano e aplicação no solo (WANG et al., 2019). A aplicação no solo até pouco tempo era percebida como uma das alternativas mais viáveis de destinação dos lodos, uma vez que esses resíduos possuem nutrientes que favoreciam a sua reciclagem. Porém, a partir dos anos 2000 cresceu a preocupação com o acúmulo de metais pesados no solo e sua lixiviação para as águas subterrâneas, fazendo assim o declínio dessa técnica (SAMOLADA E ZABANIOTOU, 2014).

Devido aos passivos ambientais da disposição dos lodos no solo e a complexidade do tratamento deste resíduo, outras soluções de reutilização estão sendo estudadas com o intuito de agregar valor a este material, tais como produção de blocos de construção, biofertilizantes, pavimentação de estradas, material adsorvente, entre outros (DEVI E SAROHA, 2017; GÓMEZ-PACHECO et al., 2012; LIU et al., 2022)

O lodo pode ser transformado em carvão ativado por meio da pirólise, sendo que um maior rendimento do processo é obtido com lodo com reduzida fração inorgânica. Durante a pirólise os metais pesados no lodo são convertidos em frações oxidáveis, com redução de sua biodisponibilidade, ecotoxicidade e risco ambiental são reduzidas (JIN et al., 2016; WU et al., 2022).

O carvão ativado produzido pela pirólise apresenta uma elevada área superficial e grande volume de poros e por isso tem sido amplamente utilizado como adsorvente eficiente para vários compostos. Ademais, este adsorvente apresenta como vantagem valor agregado e resolve o problema de gerenciamento do lodo e seus agravos ambientais (SHACKLEY et al., 2011).

Na Tabela 2 são apresentados alguns estudos de síntese de material adsorvente via pirólise de lodo industrial e sua eficiência na remoção de poluente de interesse. Nesses estudos, as isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustadas para analisar os dados experimentais e explicar o mecanismo de remoção (SANTOS E LOPES, 2022). Com base nos estudos citados na Tabela 2, percebe-se que a

utilização de carvão ativado obtido de pirólise de lodo industrial é uma alternativa promissora para a remoção de diversos poluentes. No que tange a utilização do lodo da indústria cosmética, o mesmo é rico em carbono e apresenta uma expressiva porcentagem de matéria orgânica em relação a outros lodos industriais, possibilitando um elevado rendimento na síntese de adsorvente, dependendo da rota de síntese escolhida (MONSALVO et al., 2012; RIBEIRO et al., 2021).

Tabela 2: Estudos com lodo industrial como material precursor para a síntese de adsorventes para remoção de poluentes

Lodo Industrial	Poluente	%ADS	Modelo de isoterma	q_e	Referência
	Azul reativo				
Lavanderia industrial	brilhante remanzol	84	Freundlich	26,22	SILVA et al., 2016
Cosmético	4-clorofenol	85	Langmuir	1,36	MONSALVO et al., 2012
Processamento de vinho	Cr (III)	-	Langmuir	26,79	LI et al., 2004
Metalurgia	Cr (VI)	99	Langmuir	15,53	BHATTACHARYA et al., 2006
Indústria de fertilizantes	Azul ácido	-	Langmuir	2,1	JAIN et al., 2003
Papel e celulose	Pb+2	95	-	-	WAJIMA E MUNAKATA, 2011
Cosmético	Azul de metileno	90	Langmuir	51,1	RIBEIRO et al., 2021
Farmacêutica	Fluoroquinolona	99	Langmuir	150,32	WU et al., 2022
Papel e celulose	DQO de esgoto industrial	43	Freundlich	271,36	ODA et al., 2021

ADS = adsorção; q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹);

Fonte: Autor (2023).

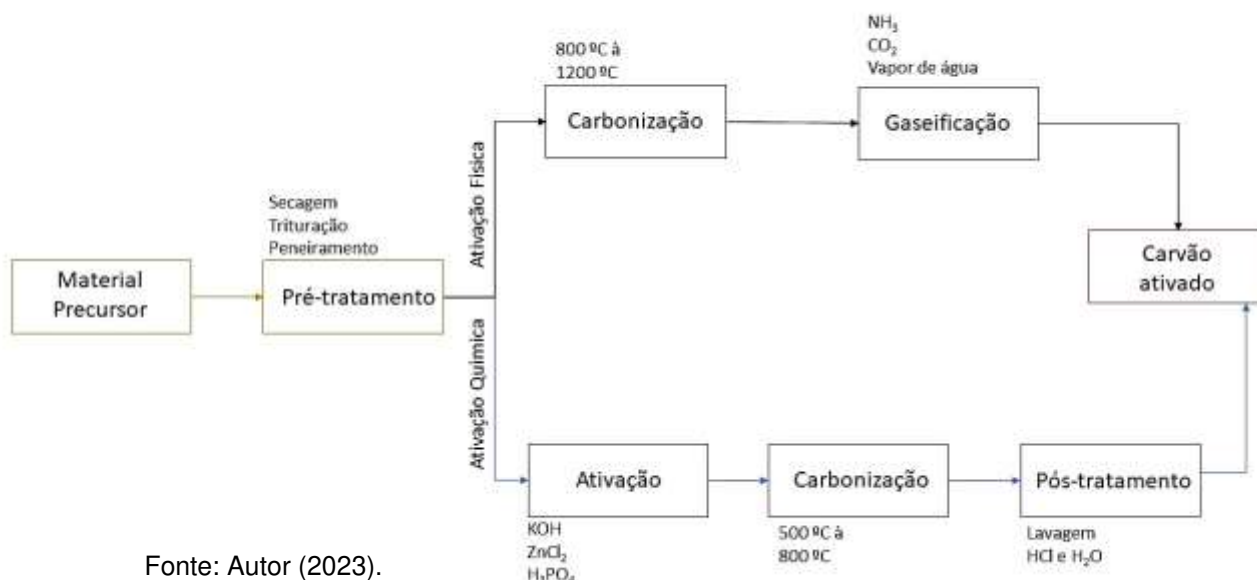
2.3. Rota de síntese de carvão ativado

Carvão ativado (CA) é um termo recorrentemente usado para identificar adsorventes de bases carbonáceas, que apresentam elevada área superficial, grande

porosidade, estrutura interna desenvolvida e grupos funcionais de superfície (LARGITTE E PASQUIER, 2016; WANG et al., 2021). Os CA são definidos como um material predominantemente constituído de carbono, na ordem de 85-95 %, e pequenas quantidades de diferentes elementos ligados à matriz carbonácea, com estrutura semelhante à grafita, sendo um sólido que apresenta porosidade interna bem desenvolvida comparável a uma rede de ramificações, que se bifurcam em canais, comumente encontrados na forma de pó ou granular (MOHAN E PITTMAN, 2006; RAHAMAN et al., 2007).

Este adsorvente é obtido pelo processo de tratamento térmico do material precursor e ativado antes ou após o processo de carbonização dependendo da rota de síntese. A ativação pode ser física ou química, conferindo assim características físicas, químicas e texturais distintas ao adsorvente. A figura 1 mostra um modelo esquemático das rotas de sínteses por ativação química e física mais comuns descrita na literatura.

Figura 1: Rota de síntese de Adsorvente por ativação física e química



Fonte: Autor (2023).

As principais etapas do pré-tratamento consistem na trituração, peneiramento e secagem, a fim de preparar o material na granulometria desejada para a síntese do adsorvente e remover a água para não interferir na ativação (BANDOSZ, 2006).

Conforme apresentado na Tabela 3, as operações de secagem, trituração e peneiramento são utilizadas na maioria dos trabalhos encontrados na literatura.

Ramya et al. (2019) sintetizaram carvão ativado a partir de lodo industrial de curtume e observaram que os processos de trituração da biomassa juntamente com a temperatura de carbonização foram os fatores mais influentes na formação da mesoporosidade do adsorvente, uma vez que quanto mais granular a biomassa estiver, maior superfície de contato a mesma terá para reagir com o ativante, possibilitando maior desenvolvimento de poros.

A etapa de ativação objetiva a adição de grupos químicos na superfície do adsorvente e desenvolvimento dos poros. Essa ativação pode ser química e, ou física. Na ativação química, o material precursor é impregnado com um agente ativante e em seguida o material é carbonizado. A ativação química favorece a criação dos poros e algumas vezes seu alargamento, aumentando a área superficial interna e o volume de poros através da desidrogenação e degradação da matéria-prima (MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004). A ativação física consiste na reação do material já carbonizado com gases como dióxido de carbono (CO_2), vapor (H_2O), ar atmosférico ou uma combinação desses, objetivando principalmente melhorar a estrutura física do adsorvente, incluindo fatores como área de superfície específica, tamanho de poros, volume de poros, volume interno de microporos e distribuição de microporos de superfície (LIU et al., 2022).

As principais vantagens da ativação química são temperaturas de carbonização mais brandas, menor tempo de carbonização e desenvolvimento da estrutura porosa. Por outro lado, a ativação física não gera efluentes secundários, não há necessidade de gastos adicionais relacionados a aquisição de reagentes, o processo é menos corrosivo e gera maiores áreas superficiais (TENG E LIN, 1998; YORGUN et al., 2009).

Tabela 3: Parâmetros de produção e caracterização de carvões ativados derivados de lodo industrial em trabalhos encontrados na literatura

Tipo de lodo	Equipamento de pirólise	Pré-trat.	Pirólise						Ativação					Pós-trat.	Características Adsorvente				Referência
			T (°C)	TR (min)	Tx de aquec. (°C/min)	Fluxo gás N ² (ml/min)	Tipo	Ativador	T (°C)	Proporção (ativante : lodo)	Fluxo gás (ml/min)	TR (h)	Tx de aquec. (°C/min)		SBET (m ² /g)	Vt (cm ³ /g)	NI (mgI ₂ /g)	pH _{pcz}	
LC	Forno Mufla	seco ao sol e triturado	500	180	-	-	F	CO ₂	700	-	0,1	1	-	-	187,21	0,152	-	7,8	(RAMYA et al., 2019)
LF	Reator vertical de Quartzo	seco em estufa e triturado	800	120	10	100	Q/F	ZnCl ₂ /CO ₂	800	01:01	100	2	10	HCl	458	0,26	-	2	(SANTOS E LOPES, 2022)
LB	Reator de Quartzo	seco em estufa e triturado	800	60	10	250	Q	ZnCl ₂	105	01:01	-	24	-	HCl	631,8	0,5098	-	-	(STREIT et al., 2019)
LF	Forno TuBular	seco em estufa e peneirado	800	90	10	100	Q	KOH	105	01:01	-	24	-	HCl	697,31	0,631	855,3	<6	(WU et al., 2022)
LCL	Forno Mufla	seco e triturado	700	60	3,5	-	Q	NaOH	60	01:01	-	1	-	HCL	74,85	0,07	200	9,6	(ODA et al., 2021)
					3,5					02:01				110,7	0,03	405	9,7		
					15					01:01				50,21	0,05	178	8,5		
					15					02:01				71,59	0,08	189	9,7		
LG	Forno horizontal	Seco e triturado	650	60	10	-	Q	Óleo residual	-	05:01	-	-	-	-	80	0,15	-	-	(KANTE et al., 2008)
					120									74	0,139	-	-		
					30									120	0,212				
					950									127	0,212				
					120									124	0,201				

Tipo de lodo	Equipamento de pirólise	Pré-trat.	Pirólise					Ativação					Características Adsorvente				Referência			
			T	TR	Tx de aquec.	Fluxo gás N ²	Tipo	Ativador	T	Proporção (ativante : lodo)	Fluxo gás	TR	Tx de aquec.	Pós-trat.	SBET	Vt		NI	pH _{pzc}	
			(°C)	(min)	(°C/min)	(ml/min)			(°C)		(ml/min)	(h)	(°C/min)		(m ² /g)	(cm ³ /g)		(mgI ₂ /g)		
LT	Forno Mufla	seco em estufa e triturado	500	60	5	150	Q	H ₃ PO ₄	-	10:01	-	12	-	água destilada	123,65	0,36	-	4,3	(OKE E MOHAN, 2022)	
LCL	Forno Mufla	seco em estufa e triturado	500	60	5	-	Q	H ₃ PO ₄	85	05:01	-	1	-	NaHCO ₃ e água destilada	-	-	-	-	(ORLANDI et al., 2017)	
LT	Forno Mufla	seco em estufa e triturado	650	30	5	-	Q	H ₂ SO ₄	30	01:01	-	48	-	HCl e água destilada	221,52	0,1832	-	-	(WONG et al., 2018)	
								KOH		0,5:01 06:01	-	24	-		9,14	0,0247	293	-		
								ZnCl ₂	Amb.	0,5:01 06:02	-	24	-	água destilada	5,77	0,0156	237	-		
LT	reator de leito fixo de aço inox	seco em estufa e peneirado	400	120	10	50	Q	HNO ₃		0,5:01 06:03	-	24	-		10,1	0,0314	34	-	(NUNTHAPRECHACHAN et al., 2013)	
								KOH		0,5:01 06:04	-	20	24	10		9,14	0,4839	1274	-	
								ZnCl ₂	400 - 600	0,5:01 06:05	-	20	24	10	HCl 3M, água destilada	172	0,1913	178	-	
								HNO ₃		0,5:01 06:06	-	20	24	10		9,26	0,0252	0	-	

T = Temperatura; TR = Tempo de residência; LT = Lodo têxtil; LC = Lodo de curtume; LF = lodo farmacêutico; LB = Lodo de bebidas; LCL = lodo de celulose; LA = lodo de álcool; LG = lodo de galvanoplastia; SBET = Área superficial BET; Vt = Volume total de poros; NI = Número de iodo; Q = Química; F = Física; FTIR = Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier; Amb = ambiente; - não informado.

Fonte: Autor (2023).

Para Ramya et al. (2019) e Santos e Lopes (2022), o processo de ativação física com CO_2 favoreceu a elevação da área superficial e abertura dos poros do adsorvente, devido ao processo de gaseificação que ocasionou a remoção dos átomos de carbono presentes no interior das partículas, como também às reações do gás CO_2 com o carbono, a porosidade do material adsorvente aumentou devido à evaporação dos voláteis durante a pirólise.

Por outro lado, Oke e Mohan (2022) estudaram o emprego do ácido fosfórico como agente ativador no lodo industrial têxtil para síntese de adsorvente. Os autores constataram que o agente ativador influenciou diretamente a área superficial, volume de poros e grupos químicos de superfície. Após o processo de ativação, o adsorvente apresentou duas vezes mais área superficial e volume de poros em relação à biomassa e isso foi associado à ação do ácido que atuou como agente catalisador na quebra das ligações OH formadas pelos ésteres fosfóricos nas superfícies de carbono do lodo durante o tratamento térmico. Wong et al. (2018) estudaram a síntese de adsorvente com lodo têxtil, e inferiram que, além do agente ativante favorecer o desenvolvimento da porosidade interna através da formação de complexos estáveis durante a ativação, o reagente químico retarda a formação de alcatrão e promove a introdução de funcionalidades oxigenadas ao adsorvente.

Nunthaprechachan et al. (2013) investigaram o efeito do tipo de agente ativante (ZnCl_2 , HNO_3 e KOH), proporção entre ativante e lodo (0,5:1 – 6:1), temperatura de carbonização (400 – 800 °C) e tempo de permanência (0,5 – 2 horas) sobre as propriedades físico-químicas e capacidade de adsorção do carvão ativado derivado de lodo têxtil. Conforme os resultados obtidos pelos autores, o tipo de agente ativante e a proporção não exerceram efeito significativo sobre a constituição (voláteis, cinzas e carbono fixo) e quantidade de mesoporos dos carvões ativados. Por outro lado, os parâmetros analisados influenciaram no teor de microporos e o carvão ativado com KOH apresentou maior quantidade de microporos em relação aos ativados com ZnCl_2 e HNO_3 , o que resultou em uma maior área superficial BET (S_{BET}).

Os mesmos autores investigaram, também, o efeito da carbonização na etapa de ativação. Ou seja, os autores avaliaram duas condições de ativação: somente impregnando o carvão com a solução contendo o agente ativador e impregnando o carvão com o agente ativante e realizando nova carbonização. Os resultados mostraram que a ativação com KOH combinada com a carbonização pós-impregnação foi a condição que produziu carvão ativado com a maior área superficial

e maior capacidade de remoção de dibenzotiofeno (NUNTHAPRECHACHAN et al., 2013).

Conforme obtido por Nunthaprechachan et al. (2013), a ativação com $ZnCl_2$ desencadeou a formação dos grupos funcionais oxigenados carbonila e hidroxila de fenol, independentemente da proporção empregada pelos autores. A ativação com HNO_3 desencadeou, principalmente, grupos hidroxila de fenóis e uma pequena quantidade de grupos carbonila, carboxila e lactona, também independentemente da proporção empregada pelos autores. Por sua vez, a ativação com KOH seguida de carbonização gerou uma maior quantidade de grupos oxigenados, conforme aumentou-se a proporção entre ativante e precursor, e o principal grupo oxigenado observado para este ativante foi o carbonila.

A razão do agente ativador é considerada o fator de maior impacto nas características do adsorvente durante o processo de ativação. Oda et al. (2021) investigaram a influência da razão do ativador nas características dos adsorventes produzidos e constatou que à medida que a proporção de ativador foi maior em relação a quantidade de lodo, a área superficial e volume de poros aumentaram e isso foi associado às reações de complexação e polimerização do ativador com o lodo, que durante o processo de tratamento térmico favoreceram o desenvolvimento da área e formação dos poros.

Outro fator que deve ser observado na determinação da razão do ativador é os lixiviados resultantes no processo de pós-tratamento. Santos e Lopes (2022) em estudo de síntese de CA a partir de lodo farmacêutico por ativação física seguida da química utilizando $ZnCl_2$ como ativador, constataram que 17,7% da massa do adsorvente produzido era íons de zinco que foram lixiviados durante o pós-tratamento, identificando assim uma hiperativação que ocasionou a destruição das paredes dos poros, resultando em valores menores de porosidade. Logo, a concentração ideal do ativador depende diretamente do tipo de lodo e das características do reagente químico, e deve-se evitar a hiperativação e aumento do custo síntese (XU et al., 2015).

A etapa de pirólise é o processo de aquecimento e decomposição da matéria-prima sob atmosfera inerte, através do qual o lodo pode ser rapidamente transformado em gás natural, óleo e biocarvão. Esta tecnologia é considerada uma das mais promissoras para o tratamento do lodo, uma vez que os metais pesados presentes em sua constituição são transformados em frações oxidáveis e residuais estáveis, reduzindo assim o risco de contaminação ambiental (LIU et al., 2022). Os principais

parâmetros da pirólise que afetam diretamente as características do material adsorvente são temperatura de pirólise, tempo de residência e taxa de aquecimento (LIU et al., 2022).

A temperatura de pirólise desempenha uma importante função nas alterações das características dos adsorventes produzidos a partir de lodo industrial. O aumento da temperatura de pirólise acima do ideal para o resíduo estudado ocasiona o aumento da geração de cinzas e redução do rendimento do adsorvente, podendo ser associado a desvolatilização dos hidrocarbonetos sólidos e a gaseificação dos resíduos carbonáceos em altas temperaturas (ZHANG et al., 2011).

Wu et al. (2022) estudaram os diferentes parâmetros de síntese que influenciam na síntese de adsorvente a partir de lodo farmacêutico e observaram que a temperatura influenciou diretamente no rendimento e porosidade do carvão ativado. Os autores constataram que temperaturas acima ou igual a 500 °C são necessárias para obter maior rendimento e mesoporosidade, devido ao completo volatilização de materiais orgânicos, em contrapartida em temperaturas acima de 800 °C ocorre o colapso das estruturas porosas formadas, provavelmente pelo derretimento das paredes dos poros, assim colapsando a rede de poros formado além da redução do rendimento associado ao aumento da geração de cinzas. Os mesmos autores ainda complementam que a ativação em temperaturas entre 500 e 800 °C, ocorre a redução da razão C/N que favorece a hidrofiliabilidade do adsorvente, o que é benéfico para a sua aplicação no tratamento de águas residuais.

Em consenso com Wu et al. (2022), Orlandi et al. (2017) estudaram a síntese de adsorvente de lodo de indústria de celulose por ativação química com ácido fosfórico e investigaram a influência da temperatura no rendimento e na característica química do adsorvente. Os autores inferiram que com o aumento da temperatura de 500°C para 700 °C, o rendimento foi reduzido em 15 %, resultado este já esperado, pois com temperaturas altas a quantidade de matéria orgânica liberada pelo lodo é maior. Por outro lado, a concentração de compostos de fósforos foi favorecida com o aumento da temperatura, pois em temperaturas mais elevadas o ácido fosfórico e seus derivados (ácido polifosfórico) se combinaram com espécies orgânicas presentes no lodo para formar ésteres de polifosfato.

Em contra partida, Kante et al. (2008), em uma investigação da influência da temperatura na produção de adsorvente ativado com óleo residual a partir de lodo de uma indústria de galvanoplastia, constataram que em temperatura de 950°C os

adsorventes apresentaram maiores valores de área superficial e volume de poros, que pode ser associado a formação de novos poros, aumento do depósito de carbono, decomposição da matéria inorgânica e a liberação de gases e água que precisaram encontrar saída do sólido. Além disso foi possível afirmar que o aumento do grau de carbonização da fase carbonácea e das reações de estado sólido foram mais prováveis de ocorrer a 950°C do que a 650 °C. Os autores ainda associaram os resultados obtidos à natureza do lodo industrial utilizado, uma vez que em temperaturas mais brandas as reações de decomposição da matéria orgânica se mostravam incompletas.

O tempo de permanência no processo de pirólise influencia diretamente nas reações de decomposição da matéria orgânica do lodo, desenvolvimento dos poros e custos do processo. Nos estudos de Wu et al. (2022) sobre a produção de adsorvente de lodo farmacêutico, os autores constataram que tempos de permanência excessivos, acima de 90 min, não foram propícios ao desenvolvimento de porosidade e área superficial, além de resultar na redução de rendimento e aumento dos custos de síntese.

Autores como Méndez et al. (2009) e Yilmaz et al. (2011) afirmaram que temperaturas de pirólise mais elevadas envolvem tempos de permanência mais curtos. Porém nos trabalhos apresentados na Tabela 3 essa regra é questionável. Kante et al. (2008) e Santos e Lopes (2022) utilizaram temperaturas elevadas e tempos de residência longos (> 70 min) para obter materiais com área superficial elevada, o que sugere que a necessidade de mais tempo de permanência é diretamente associada à natureza da matéria prima usada na síntese.

A taxa de aquecimento dita a velocidade em que o reator chegará à temperatura de pirólise e a desidratação e polimerização do material precursor (MOHAMAD NOR et al., 2013). Conforme mostra a Tabela 3, taxas de aquecimento reportado na literatura para síntese de adsorvente de lodos industriais varia de 3,5 a 15 °C/min e verifica-se que em taxas menores ≤ 10 °C/min as características do adsorvente são favorecidas. Oda et al. (2021) avaliaram a síntese de carvão ativado a partir de lodo de indústria de celulose e constataram que a taxa de aquecimento influenciou diretamente a área superficial, e valores na ordem de 15 °C/min ocorreram perdas significativas de área superficial, volume de poros e grupamentos químicos de superfície, sendo este comportamento associado a rápida decomposição do lodo,

baixa desidratação do lodo antes das reações de carbonização e prejuízos na estabilização dos compostos poliméricos.

A etapa de pós-tratamento, que inclui lavagem ácida, alcalina e com água destilada, tende a neutralizar a superfície e diminuir a presença de cinzas do adsorvente, melhorando os valores de área superficial e porosidade (XU et al., 2015). Verifica-se na Tabela 3 que o HCl é o principal agente de lavagem utilizado no pós-tratamento. A popularização desse ácido se deve à dissolução completa dos óxidos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , etc.) dissolvidos pela lavagem, levando à desobstrução dos poros (ZOU et al., 2013). Santos e Lopes (2022), Streit et al. (2019) e Wu et al. (2022) relacionaram os elevados valores de área superficial ao processo de pós-tratamento com HCl, que promoveu a remoção de material inorgânico, alcatrão e residuais de agente ativador. Santos e Lopes (2022) e Wu et al. (2022) constataram ainda que a acidificação da superfície dos adsorventes ($\text{pHPCZ} < 6$) foi diretamente associado à adição de prótons H^+ pela lavagem ácida.

Diante disso, é importante constatar que os lodos industriais se apresentam como promissores para a produção de carvões ativados, porém por apresentarem características distintas a depender da sua origem industrial, mais estudos são necessários para elucidar os fenômenos que ocorrem durante o processo de síntese.

2.4. Aplicação de carvão ativado na remoção de toxicidade

A toxicologia pode ser compreendida como a ciência que busca entender os efeitos adversos causados pelas substâncias químicas, principalmente as de origem antrópicas sobre os organismos presentes no ecossistema (AZEVEDO E CHASIN, 2003). Esta ciência tem por principais objetivos a identificação dos riscos associados a substâncias e determinar em quais condições de exposição esses riscos são induzidos (COSTA et al., 2008).

A utilização de testes ecotoxicológicos tem se intensificado nas últimas décadas visando o monitoramento ambiental, avaliação de nível de periculosidade, riscos de substâncias químicas e no estabelecimento de limites máximos permissíveis de lançamento de efluentes líquidos nos corpos d'água (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2006). Os ensaios de toxicidade são testes de exposição de organismos indicadores, a determinados compostos químicos, substâncias, esgotos, entre outros, em diferentes concentrações e por tempo determinado. A avaliação dos efeitos a exposição ao poluente se dá por meio das características apresentadas pelos organismos como

alterações fisiológicas, morfológicas ou comportamentais (PAIVA MAGALHÃES et al., 2008).

Os testes de toxicidade realizados em laboratório são considerados metodologias simples por não requerer métodos analíticos sofisticados e onerosos além de fornecer resultados imprescindíveis para indicar possíveis efeitos tóxicos dos contaminantes no ambiente (COSTA et al., 2008). Devido ao elevado controle das condições operacionais dos testes, como temperatura, qualidade da água e fotoperíodo, é possível estabelecer uma relação de causa e efeito dos contaminantes, efluentes e compostos químicos de risco ambiental (PAIVA MAGALHÃES et al., 2008).

Os ensaios de toxicidade podem ser classificados em relação aos efeitos que os organismos venham apresentar durante o período de exposição do ensaio em (BORRELY et al., 2004; NASCIMENTO et al., 2002):

- Toxicidade aguda: são testes de curto período abrangendo apenas parte do ciclo de vida dos organismos, geralmente de 24 a 96 h, e os efeitos críticos analisados normalmente a mortalidade ou a imobilidade dos organismos, entre outros. Os principais objetivos do teste são determinar a intensidade de um agente que produza efeito prejudicial ao organismo ou a concentração da solução-teste
- Toxicidade crônica: são testes prolongados que podem abranger todo o ciclo de vida do organismo e avaliam os efeitos tóxicos de substâncias químicas em condições que os organismos conseguem sobreviver, mas passam a ter funções biológicas alteradas como reprodução, deformidade, crescimento e desenvolvimento de ovos afetados.
- Toxicidade crônica de curta duração: são ensaios com duração mais curta em relação ao teste crônico tradicional e abrangem apenas as fases sensíveis do ciclo da vida do organismo, avaliando parâmetros subletais.

Os resultados dos testes de toxicidade podem ser expressos como CEO (concentração de efeito observado), CENO (concentração de efeito não observado), CE (concentração efetiva), CL (concentração letal), CI (concentração de inibição) e UT (unidade tóxicas). Para os testes agudos a CL50 e CE50 são os mais utilizados, representando a concentração letal e a concentração efetiva a 50% dos organismos

expostos, respectivamente. A concentração inibitória (CI) é frequentemente utilizada em ensaios de efeito agudo ou crônico (COSTA et al., 2008).

Estes testes de toxicidade são realizados em diversos organismos, tais como algas, microcrustáceos, peixes, poliquetos, oligoquetos, larvas de insetos, moluscos, equinodermos e bactérias, tendo metodologias já padronizadas por órgãos ou instituições internacionais (POMPÊO et al., 2022; ZAGATTO E BERTOLETTI, 2006)

Dentre os diversos organismos já padronizados para os ensaios de toxicidade as algas se destacam pois são produtores primários dominantes na cadeia alimentar no ambiente aquático (RODRIGUES *et al.*, 2003). A utilização desses organismos é importante porque qualquer alteração na dinâmica de suas comunidades pode afetar os níveis tróficos superiores. Além disso, pode-se destacar como a principal vantagem de utilização de alga em testes de toxicidade o seu ciclo de vida curto, que possibilita a observação de efeitos tóxicos em várias gerações (COSTA et al., 2008). No Brasil, o teste de toxicidade com alga (Chlorophyceae) é normatizado por meio da NBR 12648/2018.

A utilização de ensaios de toxicidade como ferramenta complementar de avaliação da eficiência de carvões ativados é de grande importância, visto que a adsorção por estes materiais carbonáceos promove melhorias significativas nos parâmetros de esgotos, porém sem garantia de remoção de seus compostos tóxicos. Assim a avaliação de toxicidade possibilita essa averiguação (FANG et al., 2023). Na Tabela 4 visualiza-se a aplicação da técnica de adsorção por carvão ativado de diferentes origens para a remoção de poluentes e a avaliação de toxicidade pós-tratamento.

Tabela 4: Aplicação de carvão ativado de diferentes origens para remoção de poluentes e a avaliação de toxicidade pós-tratamento

Origem do CA	Poluente	Remoção (%)	Concentração (mg/L)	Espécie	Efeito ecotoxicológico	Referência
Biomassa de <i>Prosopis juliflora</i>	Pb	45	50	Danio rerio (peixe-zebra)	Redução de 60% da mortalidade dos organismos teste; Aumento do CL50 de 20,98 para 86,82 mg/L após o tratamento	(PRIYAN et al., 2022)
	Corante vermelho congo	85			Concentração não causou mortalidade no organismo; O tratamento é eficiente inibir a felação na bexiga natatória	
Industrial -casca de coco Industrial betuminoso	Bisfenol A	86,2	2	Ceriodaphnia dubia	CENO=535,5 mg/L	(COUTO et al., 2020)
		89,8			CENO=159,6 mg/L	
Industrial	Efluente têxtil real	>96	1310 (un. Pt-Co)	Artemia salina	Mortalidade em 0% após o tratamento sequencial dos três processos.	(GILPAVAS et al., 2020)
		99	1399 (un. Pt-Co)			(GILPAVAS et al., 2019)
Lodo doméstico	Erofloxacina	98	20	Escherichia coli	Aumento da comunidade bacteriana após o tratamento com o carvão ativado; Aumento de 34% de comunidade microbiana	(FANG et al., 2023)

CL₅₀ concentração letal a 50% dos organismos-testes; CENO concentração de efeito não observado; Pt-Co: escala platina cobalto; CA = carvão ativado.

Fonte: Autor (2023).

Priyan et al. (2022) estudaram a síntese de carvão ativado de *Prosopis juliflora* dopado com óxido de ferro, sua aplicação na remoção do metal chumbo e corante vermelho congo e avaliação da toxicidade do tratamento do meio aquoso usando como organismo teste *Danio rerio* (peixe-zebra) após 96 h de exposição. Os autores constaram que a concentração estudada para o corante vermelho congo não causou mortalidade dos organismos teste, porém foi relatado que em concentrações acima de 30 mg/L, ocorre a indução de deflação na bexiga natatória, porém o tratamento com o carvão ativado foi eficiente para reduzir a concentrações menores de causa do efeito relatado.

Em relação ao chumbo, os autores constataram que a concentração de 50 mg/L foi capaz de causar a morte de 100 % dos organismos teste, com CL₅₀ de 20,98 mg/L. Após o tratamento com o carvão ativado a concentração do metal caiu para 22,5 mg/L, reduziu em 60% a mortalidade do peixe-zebra e o CL₅₀ elevou-se para 86,82 mg/L, indicando assim a eficiência do tratamento com o biocarvão produzido (PRIYAN et al., 2022).

Couto et al. (2020) avaliaram a remoção de toxicidade crônica de bisfenol A utilizando dois carvões ativados industriais e *Ceriodaphnia dubia* como organismo teste. Os autores constataram que o tratamento foi eficiente para a remoção da molécula modelo, atingindo aproximadamente 87 e 90% de remoção para o carvão de coco e betuminoso, respectivamente. Em relação a toxicidade do bisfenol A, os autores verificaram que para a remoção total da toxicidade crônica para uma concentração inicial de 2 mg/L, o que significa atingir CENO = 1,56 µg/L, logo para o tratamento com o carvão ativado de coco seria necessário uma dose de carvão de 535,5 mg/L e para o carvão ativado betuminoso 159,6 mg/L, o menor valor de dosagem necessária para adequada remoção de toxicidade crônica observada no carvão betuminoso é associado a maior área superficial e menores quantidades de impurezas.

GilPavas et al. (2020) avaliaram o efeito tóxico para a *Artemia salina* do efluente têxtil bruto, tratado com eletrocoagulação (EC), a combinação de oxidação eletroquímica e eletrocoagulação (EC + OE) e o sequencial dos dois processos mais a adsorção por carvão ativado industrial (EC + OC + CA). O primeiro efluente apresentou alta toxicidade, matando 100% dos organismos em 24h e isso pode ser explicado pela presença de alto teor de corantes e de algumas das matérias primas

utilizadas no processo têxtil. O terceiro efluente (EC + OC) teve uma elevação de toxicidade em relação ao segundo (EC), atingindo a mortalidade de 96% da espécie estudada, esse aumento de toxicidade pode ser devido à formação de compostos organoclorados, bem como de oxidantes residuais secundários que permaneceram na mistura de reação após 30 min de EC. No quarto efluente (EC + OC + CA) o tratamento foi altamente eficiente para remoção da toxicidade, com 0 % de mortalidade, que foi atribuído à adição do CA que adsorveu os compostos durante a etapa de eletrocoagulação (GILPAVAS et al., 2020).

Os mesmos autores investigaram a combinação dos processos de eletrocoagulação (EC) com foto-Fenton (FF) e carvão ativado (CA) para a remoção de cor do mesmo efluente industrial e análise da toxicidade para a espécie *Artemia salina* (GilPavas et al., 2019). Constataram que após o tratamento acoplado de eletrocoagulação e foto-Fenton (EC + FF) foi percebido uma remoção de 99% da cor no efluente. Foi perceptível também a degradação da molécula de corante pois as principais bandas de adsorção do efluente bruto foram eliminadas após o tratamento acoplado (EC + FF), isso devido que alguns dos compostos orgânicos foram degradados e/ou oxidados pelas espécies oxidantes gerados durante o processo de foto-Fenton. Já em relação ao efeito tóxico para a *Artemia salina* aos quatro efluentes estudados constatou-se que:

I) Efluente bruto: foi fortemente tóxico a espécie estudada, ocasionado 100% de mortalidade;

II) Efluente tratado por EC: a toxicidade não foi alterada em relação ao efluente anterior, isso devido à alta DQO, e concentração de cloro / hipoclorito residual e intermediários tóxicos.

III) Efluente tratado por EC+FF: mortalidade da espécie caiu para 50%, ou seja, ainda tóxico devido à presença de subprodutos tóxicos intermediários bem como de oxidantes residuais secundários que permaneceram na mistura de reação;

IV) Efluente tratado por EC + FF + CA: removeu por totalidade a toxicidade do efluente, mortalidade da espécie em 0%, sendo esse resultado associado ao carvão ativado que pode reagir com o cloro livre para produzir compostos orgânicos contendo oxigênio na superfície do carbono ou CO₂ como produto final.

Fang et al. (2023) investigaram a utilização de lodo de uma estação de tratamento de esgoto municipal para a síntese de carvão ativado, sua utilização sem e como suporte para o peroxidissulfato para a remoção de fluoroquinolonas e

avaliação da toxicidade dos tratamentos com bactérias como organismo teste. Os autores constataram que a utilização do carvão ativado sem a utilização de peroxidissulfato foi eficiente em remover a erofloxacina, porém o número de colônias de bactérias foi menor que o tratamento com a carvão ativado com o peroxidissulfato.

Quando o carvão ativado foi utilizado como suporte catalítico para o peroxidissulfato, o tratamento foi eficiente em degradar as moléculas de erofloxacina até o seu oitavo subproduto, reduzindo a disponibilidade e a toxicidade desse composto para o organismo em estudo, redução de 98% das moléculas de erofloxacina. Os autores atribuíram o número superior de colônias bacterianas (34% a mais) deste tratamento em comparação apenas com o carvão ativado à disponibilidade dos poros do carvão em adsorver os subprodutos da degradação da molécula modelo, reduzindo ainda mais a disponibilidade da mesma em causar toxicidade ao meio aquoso (FANG et al., 2023).

Diante do exposto, fica evidente a necessidade de estudos de síntese de adsorventes a partir de diferentes biomassas e sua aplicação para a remoção de toxicidade de esgotos. Logo, a concepção desse trabalho busca suprir a lacuna da literatura contribuindo com informações de produção de carvão ativado de biossólido de tratamento de esgoto e a sua avaliação como tratamento terciário para remoção de toxicidade.

4. OBJETIVOS

No presente trabalho teve-se como objetivo avaliar a aplicação de carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de uma indústria cosmética no tratamento avançado de esgotos, visando remover DQO, COT e atividade biológica.

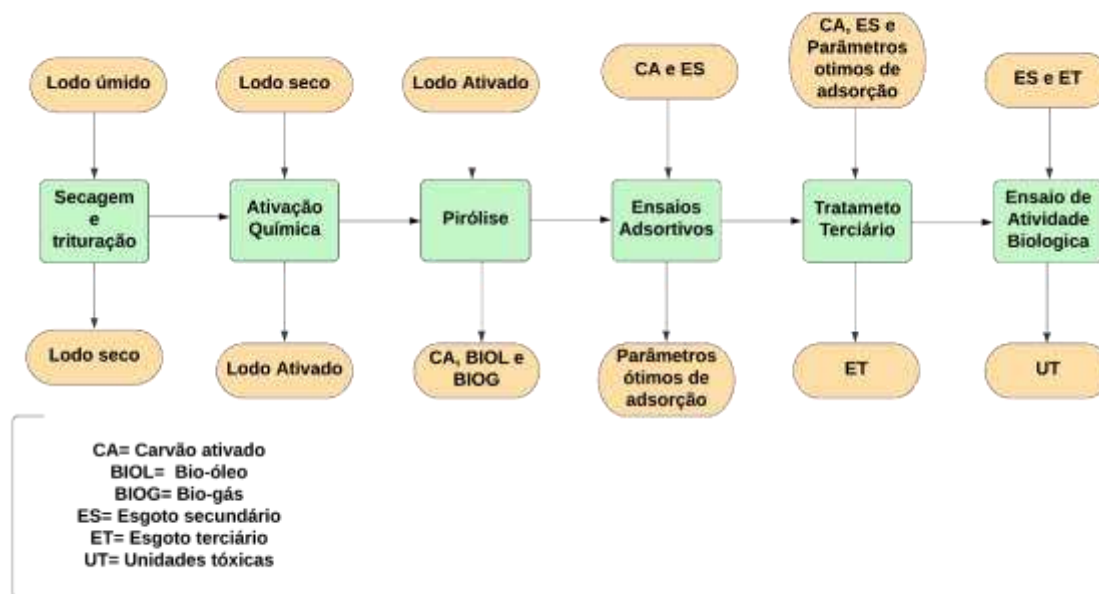
Os objetivos específicos compreenderam:

- Determinar a capacidade do carvão ativado de remover DQO e COT dos esgotos doméstico e industrial.
- Determinar a eficácia de remoção da toxicidade dos esgotos doméstico e industrial cosmético secundários, antes e após o tratamento com o carvão ativado produzido e comparar os resultados com o carvão ativado comercial.

5. MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 2 visualiza-se o plano experimental da pesquisa.

Figura 2: Fluxograma dos procedimentos da pesquisa



Fonte: Autor (2023).

5.1. Coleta e preparo do material precursor

O lodo biológico (LB) foi coletado no leito de secagem de lodo de descarte do sistema de lodo ativado de uma fábrica de produtos capilares, situada no estado de Minas Gerais e levado para o Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFV (LESA).

O lodo foi seco em estufa (Lucadema 80/64) a 105 °C por 24 h, triturado em moinho de facas e peneirado (VP-01, Bertel), seguindo metodologia da NBR NM 248 (ABNT, 2003), para obter um material com granulometria menor ou igual a 40 mesh (0,420 mm). O material seco com granulometria uniforme de 0,420 mm foi utilizado para caracterização e síntese dos carvões ativados.

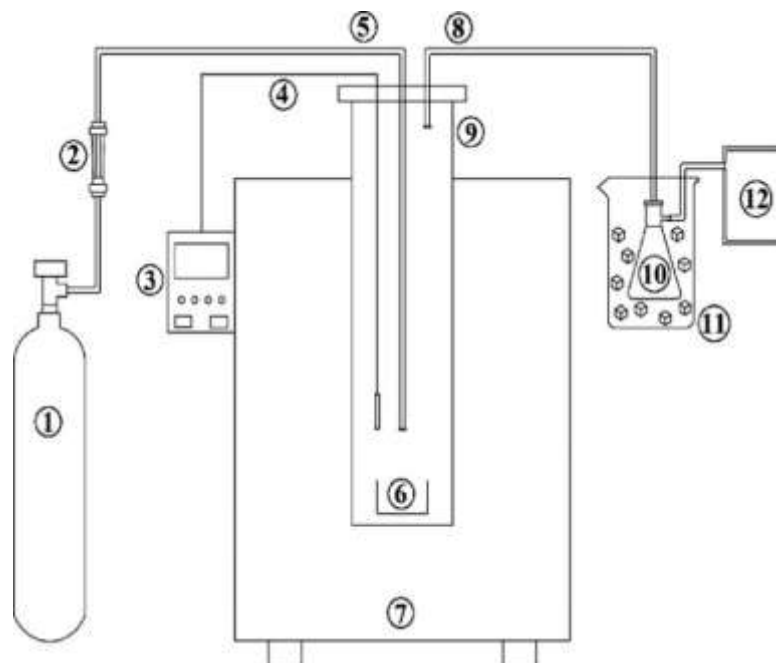
5.2. Síntese e balanço de massa do carvão ativado e seus subprodutos

5.2.1. Ativação química e pirólise

O resíduo foi impregnado com ácido fosfórico (RSQ, 85% P.A.) na razão mássica de impregnação de 1:1 (m/m) e seco em estufa a 105 °C por 24h. Posteriormente, o material foi pirolisado em reator de aço inoxidável (60 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro interno). O reator foi introduzido dentro de um forno mufla

(LF2312, Jung, Brasil), com temperatura controlada ajustada a partir de um termopar acoplado ao reator (Figura 3).

Figura 3: Esquema do reator de pirólise



(1) cilindro de nitrogênio; (2) rotâmetro ; (3) controlador de temperatura; (4) termopar (5) entrada de nitrogênio; (6) amostra; (7) forno elétrico ; (8) saída de gás condensável ; (9) reator; (10) recipiente para coleta de condensáveis; (11) capacitor; (12) bolsa coletora de gás.

Fonte: ROCHA et al. (2020).

A pirólise foi realizada em temperaturas de 450 °C e 550 °C, taxa de aquecimento 20 °C.min⁻¹, vazão de nitrogênio (N₂) de 10 L.h⁻¹ e tempo de permanência de 60 min. Os compostos voláteis resultantes da pirólise foram condensados em banho de gelo e coletados para posterior quantificação de massa e caracterização. Os gases gerados no processo não foram coletados por limitações experimentais e sua massa foi determinada por diferença (ROCHA et al., 2020). Após resfriamento do reator, o carvão ativado resultante foi coletado e sua massa determinada.

A fração condensada foi separada em duas fases, bio-óleo e fase aquosa, seguindo metodologia descrita por Bordoloi et al. (2016). O bio-óleo foi dissolvido em éter dietílico, seguido de adição de sulfato de sódio anidro para secagem. A suspensão foi filtrada, o solvente evaporado em 30 °C e a massa do bio-óleo quantificada (ROCHA et al., 2020).

O material precursor e os produtos obtidos na etapa de pirólise foram codificados, conforme a Tabela 5.

Tabela 5: Codificação das amostras

Código	Material
LB	Lodo Biológico Industrial
L450	Carvão ativado obtido após pirólise a 450 °C
L550	Carvão ativado obtido após pirólise 550 °C
BO450	Bio-óleo obtido após pirólise a 450 °C
BO550	Bio-óleo obtido após pirólise a 550 °C
BG450	Biogás obtido após pirólise a 450 °C
BG550	Biogás obtido após pirólise a 550 °C

Fonte: Autor (2023).

5.2.2. Lavagem de neutralização

A lavagem de neutralização e desobstrução dos poros dos carvões ativados seguiu adaptação da metodologia posposta por Shamsuddin et al. (2016). O processo de lavagem foi realizado em duas etapas. Primeiramente, o carvão ativado ficou em contato com 500 mL de solução de NaOH (1,0 M) em +/- 70 °C e agitação constante (+/- 50 rpm), posteriormente, o material foi lavado com água destilada a +/- 70 °C com auxílio de centrifuga (HOFFMANNLAB, HCL 4) em 4500 rpm, até atingir pH 7,0.

O material neutralizado foi levado à estufa a 105 °C por 24 h e peneirado em 40 mesh. O material com granulometria uniforme foi guardado em recipiente hermeticamente fechado até sua caracterização e realização dos ensaios de adsorção.

O volume total da água residuária da lavagem até a neutralização foi coletado e quantificado por meio da Equação 1 e armazenado para caracterizado.

$$EL (mL/g) = \left(\frac{E}{mc} \right) \quad (1)$$

em que: EL é razão entre o volume de efluente gerado e a massa do carvão lavada até a neutralização (mL/g), E é o volume do efluente da lavagem (mL) e mc é a massa de carvão ativado (g).

5.2.3. Rendimento da síntese do carvão

O balanço de massa (% em peso) foi calculado como a razão entre os produtos coletados após a pirólise e a massa de matéria-prima seca inicial (Equação 2). O bio-óleo e o carvão ativado foram pesados, e o rendimento da fase gasosa foi calculado com base na diferença das massas resultantes.

$$R (\%) = \left(\frac{m_p}{m_L} \right) \times 100 \quad (2)$$

em que: R é o rendimento (%), m_p é a massa do material produzido (g) e m_L é a massa lodo biológico (g).

5.3. Caracterização físico-química dos materiais

5.3.1. Análise imediata

A determinação dos teores de umidade, cinzas, compostos voláteis e carbono fixo foi realizada de acordo com as normas da American Society for Testing and Materials (Tabela 6).

Tabela 6: Métodos utilizados na análise imediata do lodo biológico e carvão ativado

Parâmetro	Método	Referência
Umidade	D3173-11	ASTM, 2011
Cinzas	D3174-18	ASTM, 2018
Compostos Voláteis	D3175-17	ASTM, 2017
Carbono Fixo	D3172-07	ASTM, 2007

Fonte: Autor (2023).

5.3.2. Análise elementar

A análise elementar dos materiais consistiu na determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS), usando um analisador elementar (LECO, TruSPec Micro). O tubo de combustão teve ajuste de temperatura em 1150 °C e 850 °C para redução. A sulfanilamida (Synth) foi usada como padrão CHNS. A determinação do teor de oxigênio foi obtida pela diferença dos teores dos demais elementos quantificados.

5.3.3. Termogravimetria - TGA

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada pelo método termogravimétrico. A análise foi realizada em equipamento TGA modelo DTG-60H (SHIMADZU). A amostra previamente seca em estufa (105 °C/24 h) foi submetida a aquecimento de 20 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL.min⁻¹

5.3.4. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros na região do infravermelho dos materiais foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho (Varian 660 - IR) com acessório de refletância atenuada PIKE GladiATR na região de 350-4000 cm^{-1} . Os dados foram tratados utilizando-se o software OriginPro 8.5 (OriginLab), disponibilizado para período de teste.

5.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As imagens de MEV dos materiais foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDIS) (FIB – Quanta FEG 3D FEI). Para a análise, as amostras foram fixadas em fita dupla de carbono e colada em um porta-amostra de alumínio.

5.3.6. Difração de Raios X - DRX

As estruturas cristalinas dos materiais foram determinadas por DRX realizadas em difratômetro (Bruker, D8 Discover), equipado com espelho Goebel e tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com velocidade de 0,05 $^{\circ}/\text{seg}$. Os dados foram tratados utilizando o software OriginPro 8.5 (OriginLab).

5.3.7. Espectro Raman

A análise de espectroscopia Raman dos materiais foi realizada em espectrômetro micro-Raman (Renishaw InVia) equipado com um Nd-YAG Ia ($\lambda = 514\text{nm}$) e uma lente objetiva de 50x (Olympus B x 41), com tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra definido como 10s. Os dados foram tratados utilizando o software OriginPro 8.5 (OriginLab).

5.3.8. pH de ponto de carga zero - pH_{pcz}

A determinação do pH em que a superfície do carvão ativado possui carga neutra, foi determinada pelo método conhecido como “experimento dos 11 pontos” de Regalbuto e Robles (2004). A metodologia consistiu em colocar 50 mg da amostra do carvão em contato com 50 mL de solução de cloreto de sódio 0,10 mol.L^{-1} em valores de pH variando de 1 a 11, sob agitação constante durante 24 h. O pH de cada solução foi ajustado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,50 mol.L^{-1} ou ácido clorídrico (HCl) 0,50 mol.L^{-1} . Ao final das 24 horas, o pH da solução foi medido. O pH do ponto de carga zero correspondeu à faixa onde o pH final se manteve constante.

5.3.9. Determinação da microporosidade – Adsorção de Iodo

O número de iodo foi determinado em substituição a análise de área superficial específica BET (Brunauer, Emmett, Teller), conforme a norma NBR 12073 / MB – 3410 (ABNT, 1991).

Em um frasco de Erlenmeyer, foi colocado 1,0 g de carvão ativado, previamente seco. Foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico 20% e o sistema agitado. A suspensão foi aquecida e deixada por 30 segundos em ebulição. Em seguida, adicionaram-se 100 mL de solução de iodo (Neon) 0,1 N. A solução obtida foi agitada por 30 segundos. Imediatamente após agitação, a amostra foi filtrada e transferida para um béquer desprezando-se os primeiros 20 mL. Titulou-se 50 mL do filtrado com solução de tiosulfato de sódio (Synth) 0,1 N até uma coloração levemente amarelada. Adicionou-se então 2 mL de solução indicadora de amido (Dinâmica) 0,5% e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

Após estes procedimentos, calculou-se o número de iodo sem a correção da normalidade e a normalidade do filtrado residual por meio das equações 3 e 4, respectivamente. A partir deste valor encontrado, foi determinado o valor de correção para a obtenção do índice de iodo real, utilizando a tabela de correção da NBR 12073 / MB – 3410 (ABNT, 1991), juntamente com a equação 5.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 B V_a)}{P} \quad (3)$$

$$C = \frac{N_2 V_a}{50} \quad (4)$$

$$I = \frac{X}{M} D \quad (5)$$

em que: $\frac{X}{M}$ é o número de iodo sem o fator de correção da normalidade residual; A é a normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução multiplicada por 12693; B é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e multiplicada por 126,93; V_a é o volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL); P é a massa da amostra de carvão ativado (g); C é a normalidade do filtrado residual; N_2 é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução; I

número de iodo real (mg I₂/g carvão); D é o fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na NBR 12073 / MB – 3410.

5.3.10. Determinação de mesoporosidade – Adsorção de azul de metileno

Tomando-se como referência a norma JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474 (1991) e a metodologia descrita por (CATELAN E MENDES, 2019), determinou-se a mesoporosidade dos carvões a partir da adsorção de moléculas do corante azul de metileno com concentração de 1.2 g.L⁻¹, em substituição a análise de área superficial específica BET (Brunauer, Emmett, Teller). Inicialmente foi construída uma curva analítica com diluições da solução de corante, nas respectivas concentrações: 0,24; 0,48; 1,2; 2,4; 4,8; 6,0; 12,0 mg.L⁻¹. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro de UV-Vis em 665nm. A solução estoque do corante foi feita com tampão fosfato de potássio monobásico e bibásico (Synth) e ácido fosfórico (RSQ) (0,02 M) em pH neutro.

Com as amostras de carvão ativado previamente secas a 105 °C por 1 h foram pesadas 0,50 g e inseridas em frascos de Erlenmeyer, em que foi adicionado também 50 mL da solução de azul de metileno 1,2 g.L⁻¹, agitou-se por 30 minutos a 150 rpm. As amostras foram centrifugadas e o sobrenadante medido no UV-Vis em 665nm. Quando o valor da absorvância extrapolava o valor de leitura do UV-Vis, as amostras eram diluídas para 10 mL, e posteriormente realizada nova leitura.

O cálculo de azul de metileno adsorvido foi feito por meio da equação 6 (no item 5.5.1).

5.3.11. Composição do bio-óleo

A composição química do bio-óleo foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) utilizando o equipamento Shimadzu GCMS-QP5050A, nas seguintes condições operacionais: coluna capilar Rtx®-5 (30 m x 0,25 mm, 0,25 mm); hélio como gás de arraste (1 mL min⁻¹); volume da amostra 1,0 µL; razão de separação 1:3; temperatura do injetor 290 °C; temperatura do detector 290 °C; temperatura do forno 80 °C por 5 min, aumento de 4° C min⁻¹ até 300 °C, seguido de manutenção por 65 min; modo de varredura (30,00 a 700,00 m/z); ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Antes da análise, as amostras de óleo foram derivatizadas da seguinte forma: 3,0 mg de óleo, 100 µL de N,O-bis (trimetilsilil) tri-fluoroacetamida (BSTFA) e 60 µL de piridina anidra foram transferidos para um frasco de reação cônica, a mistura foi mantida em 70 °C por 30 min e então submetida

à análise por CG-ES (ISIDOROV et al., 2008). A concentração relativa de cada componente foi calculada como a porcentagem da área do pico correspondente em relação à área total dos picos observados no cromatograma. Os compostos foram identificados por comparação de seus espectros de massa obtidos experimentalmente com dados da biblioteca do equipamento. Apenas compostos cujos espectros de massa apresentaram pelo menos 85% de similaridade com os dados da biblioteca do equipamento foram reportados como identificados.

5.3.12. Poder calorífico superior

O poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo, dos carvões ativados e do lodo biológico foi determinado em bomba calorimétrica (IKA, C 200, Alemanha). Para o lodo e os carvões ativados, foi utilizada a metodologia D2015-00 (ASTM, 2000), com partículas entre 205 e 500 micrômetros. Para o bio-óleo, a metodologia usada foi a D4808-17 (ASTM, 2017).

5.4. Fontes e caracterização dos efluentes

O esgoto doméstico secundário foi coletado na saída de um reator UASB operado no LESA/UFV. O esgoto secundário industrial cosmético foi obtido na saída do sistema de lodo ativado de uma fábrica de produtos capilares situada no estado de Minas Gerais. Os efluentes de lavagem dos carvões ativados foram obtidos após as etapas de lavagem descritas anteriormente.

Os efluentes foram caracterizados quanto a DQO, COT, pH e condutividade elétrica, de acordo com os procedimentos dispostos no Standard Methods (APHA, 2017) (Tabela 7).

Tabela 7: Métodos utilizados na caracterização de efluentes

Parâmetro	Método	Equipamento/Teste
DQO	5220 D*	Termoreator MA4004, Marconi Espectrofotômetro DR3800, Hach
pH	4500-H+ B*	pHmetro PA-210A, Mylabor
COT	5310 B*	Analizador TOC-V-CPN/CPH, Shimadzu
Cond. Elétrica	2510 B*	Condutivímetro R-TEC-4P-MP, Tecnal

*SMEWW (APHA, 2017)

Fonte: Autor (2023).

5.5. Processo de adsorção

Todos os ensaios do processo de adsorção foram realizados em triplicata, com o carvão ativado preparado a 450 °C e com os esgotos secundários doméstico e cosmético.

5.5.1. Dose do adsorvente

Para definir a dose de carvão ativado a ser utilizada no tratamento terciário dos esgotos, foram adicionados 25, 50, 75 e 100 mg de carvão ativado em frascos Erlenmeyer contendo 20 mL de esgoto secundário. As amostras ficaram em agitação constante (+/- 80 rpm), a temperatura ambiente, por 24h e, em seguida, foram filtradas em conjunto de filtração com membrana de 0,45 µm e a DQO e o COT nos filtrados quantificados.

A capacidade adsortiva do carvão ativado foi determinada usando a Equação 6.

$$q = \frac{VC_{in} - VC}{m_{ads}} \quad (6)$$

em que: q é a capacidade adsortiva (mg.g⁻¹), V é o volume de solução (mL), C_{in} é a concentração inicial da solução (mg.L⁻¹), C é a concentração da solução (mg.L⁻¹) no equilíbrio e m_{ads} é a massa do adsorvente (g).

5.5.2. Cinética de adsorção

A determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção consistiu em colocar a dose de carvão ativado definida, conforme item 5.5.1, em frascos Erlenmeyer contendo 20 mL de esgoto secundário, mantidos sob agitação constante (+/- 80 rpm). Após 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 min, alíquotas foram retiradas e filtradas em conjunto de filtração com membrana de 0,45 µm e a DQO e o COT nos filtrados quantificado, e a capacidade de adsorção determinada por meio da equação 6.

O equilíbrio do processo adsortivo foi atingido quando os valores da capacidade de adsorção do carvão ativado para DQO e COT residual dos esgotos secundários não apresentaram diferença significativa. Modelos de pseudo-primeira ordem (equação 7, Lagergren, 1989), pseudo-segunda ordem (equação 8, Ho e McKay,

1999) e de Elovich (equação 9, McLintock, 1970) da cinética de adsorção foram ajustados aos dados experimentais:

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (7)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (9)$$

em que: q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, em mg.g^{-1} ; k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$); β é a constante de dessorção (mg.g^{-1}); t o tempo (min).

A velocidade inicial de adsorção foi calculada a partir da constante k_2 do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (equação 10):

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (10)$$

em que: h_0 é a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.m}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg.g^{-1}).

5.5.3. Isotermas de adsorção

A determinação das isotermas de adsorção consistiu em colocar 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg de carvão em frascos Erlenmeyer contendo 20 mL de esgoto secundário, mantidos sob agitação constante (+/- 80 rpm), por tempo pré-determinado (item 5.5.2), às temperaturas de 20, 25, 30, 40 e 50 °C. Para controlar a temperatura e a agitação das amostras, foi utilizada uma mesa agitadora com controle de temperatura (TECNAL, TE-4200). Após o tempo pré-determinado, as amostras foram retiradas e filtradas em conjunto de filtração com membrana de 0,45 μm e a DQO e o COT remanescente nos filtrados quantificados.

Os modelos de Langmuir (1916) e Freundlich (1906) foram ajustados aos dados experimentais (equações 11 e 12):

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

em que: q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}); K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}); K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{g}^{-1}.\text{L}^{1/n}$); $\frac{1}{n}$ é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

5.5.4. Regeneração

A capacidade de regeneração do carvão foi determinada seguindo adaptação da metodologia descrita por Ghani et al. (2017). O método consistiu colocar em contato a massa pré-determinada no item 5.5.1 em tubos falcon com 20 mL de esgoto secundário no tempo e temperatura pré-determinada nos itens 5.5.2 e 5.5.3, respectivamente. Após atingir o equilíbrio adsorvativo, as amostras foram centrifugadas e a DQO e o COT nos sobrenadantes determinados (Tabela 2).

Após o primeiro ciclo de adsorção o carvão foi colocado em contato com 20 mL de solução extratora de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M e a mistura ficou sob agitação (+/- 80 rpm) por 30 min, em temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 4500 rpm por 5 min, o sobrenadante descartado e o carvão foi colocado em contato com 20 mL de água deionizada, sob agitação (+/- 80rpm) por 5min, para enxaguar o excedente da solução extratora. Posteriormente, a amostra foi centrifugada a 4500 rpm por 5 min, o sobrenadante descartado e o carvão utilizado em novo ciclo de adsorção com esgoto secundário.

Os ciclos de adsorção-dessorção foram repetidos até se observar que a queda da capacidade de adsorção não havia diferença significativa entre os ciclos.

5.6. Análise estatística

A significância estatística entre as amostras foi determinada com um teste t não pareado presumindo-se variâncias equivalentes ($p \leq 0,05$) devido ao pequeno tamanho da amostra para os ensaios de massa e cinética. No primeiro, comparou-se a capacidade de adsorção de DQO e COT das diferentes massas avaliadas e no segundo, foram comparadas as capacidades de adsorção ao longo do tempo dos ensaios de adsorção.

Para os ensaios de isoterma por ter um tamanho de amostra maior, a significância estatística utilizada foi análise de variância (ANOVA) de fator duplo com repetição ($p \leq 0,05$), para avaliar os efeitos da temperatura e dose do adsorvente na capacidade de adsorção.

Os modelos de cinética e isotermas de adsorção foram ajustados aos dados experimentais e os gráficos foram plotados no software Origin Pro 8.5. A escolha dos melhores modelos se baseou na análise de métricas estatísticas, como coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aju}), erro quadrático médio (RMSE), erro médio relativo (EMR) e comparação dos modelos pelo critério de AKaike Information Criterion (AIC), calculados pelas equações 13, 14, 15, 16 e 17, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - \bar{y}_{pred})^2} \quad (13)$$

$$R^2_{aju} = 1 - (1 - R^2) \frac{(n-1)}{(n-p)} \quad (14)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_{pred} - y_{exp})^2}{n}} \quad (15)$$

$$EMR = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{exp} - y_{pred}}{y_{exp}} \right| \quad (16)$$

$$AIC = n \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-(p+1)} \quad (17)$$

em que: y_{exp} é o valor experimental das variáveis; y_{pred} é o valor previsto; \bar{y}_{pred} é o valor meio do y_{pred} ; n é o número de pontos experimentais; p é o número de parâmetros usados no modelo.

5.7. Tratamento terciário para remoção de toxicidade dos esgotos

O tratamento terciário dos esgotos secundários doméstico e da indústria de cosméticos foi realizado com dois tipos de carvão ativado (L450 e L550), sob as condições (dose, temperatura, tempo) determinadas nos estudos de caracterização. O tratamento terciário com um carvão ativado em pó comercial (Alphatec) foi realizado sob as mesmas condições para fins de comparação. A toxicidade, a DQO, o COT, o pH e a condutividade elétrica dos esgotos foram quantificados antes e após o tratamento terciário.

A toxicidade foi avaliada por meio do ensaio com a alga *Raphidocelis subcapitata* (Chlorophyceae), de acordo com a metodologia descrita na NBR 12648

(ABNT, 2018). A toxicidade foi expressa como a CI_{25} (%), a concentração de esgoto que inibiu o crescimento das algas em 25%, calculada pelo método de interpolação linear (USEPA, 2002). Para facilitar a interpretação dos dados, a CI_{25} foi convertida em unidades tóxicas (TU) usando a equação 13:

$$TU = \frac{100}{CI_{25}} \quad (13)$$

em que: TU é a unidade toxica e CI_{25} é concentração de esgoto que inibiu o crescimento das algas em 25%.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Síntese e caracterização física, química e textural do carvão ativado, seus subprodutos e do material precursor

Os resultados do rendimento da pirólise, análise imediata, análise elementar e poder calorífico do lodo, carvões e bio-óleo e a quantificação do efluente de neutralização dos biocarvões são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Balanço de massa da síntese, análise imediata e elementar, poder calorífico e lavagem e neutralização dos carvões ativados, bio-óleo e lodo

Análise	Propriedades	LB	L450	L550	BO450
Rendimento	CA (%)	-	61	58	-
	BO (%)	-	4	3	-
	BG (%)	-	35	39	-
Análise imediata	Umidade (%)	7,1	-	-	-
	Compostos Voláteis (%)	0,81	-	-	-
	Cinzas (%)	50,1	-	-	-
	Carbono Fixo (%)	40,1	-	-	-
Análise elementar	C (%)	43	32	33,3	-
	H (%)	6,6	2,3	1,5	-
	N (%)	6,2	3,1	2,8	-
	S (%)	2,4	2,3	2,4	-
	O (%)	41,8	60,3	60	-
	H/C (%)	0,15	0,07	0,04	-
	O/C (%)	1,0	1,9	1,8	-
Poder calorífico	PCS (MJ.kg ⁻¹)	22,5	12,6	16	38,7
Lavagem de neutralização	EL (mg.L ⁻¹)	-	30	30	
Índice de iodo	mg I ₂ / g carvão	-	1373,7 ± 8,4	1491,9 ± 9,4	-
Índice de azul de metileno	mg AM/ g carvão	-	11,7 ± 0,1	13,1 ± 1,8	

CA= carvão ativado; BO = bio-óleo; BG =Biogás; EL = relação de efluente de neutralização por grama de carvão; % (m/m) em base seca; AM = azul de metileno; I₂ = iodo.

Fonte: Autor (2023).

O valor de umidade encontrado no lodo pode ser considerado aceitável para garantir a eficiência do processo termoquímico, apresentando residual energético positivo (CAI et al., 2016). Este valor de umidade é associado à presença de água vicinal que refere a moléculas de água que se ligam a superfície sólida do lodo e só podem ser removidas por aquecimento em temperaturas moderadas a elevadas (FAN et al., 2022).

Valores de compostos voláteis são desejados quando se objetiva a produção de carvão ativado, pois valores elevados destes compostos favorece o aumento da fração gasosa da pirólise (HU et al., 2022). Por outro lado, teores de cinzas em lodo acima de 40% não são desejados, já que quando queimados, tornam-se residuais inorgânicos que podem ser complexados na fração sólida da pirólise ou lixiviados quando em contato com meio aquoso e limitar a formação de porosidade do carvão (XU et al., 2022) O elevado teor de cinzas obtido no lodo cosmético pode ser associado aos compostos presentes no efluente e ao tipo de tratamento que origina o lodo (STREIT et al., 2019). Em contrapartida, o elevado valor de carbono fixo encontrada no lodo é associado à grande quantidade de matéria orgânica bacteriana do tratamento aeróbio, e este valor elevado é desejável para produção de carvão ativado, uma vez que no processo térmico esta fração é convertida em carbono amorfo (STREIT et al., 2019).

Os principais produtos obtidos na pirólise foram o carvão ativado, o bio-óleo e o biogás. Os valores elevados obtidos de carvão ativado já eram esperados, uma vez que o lodo apresentou teores de carbono fixo expressivos que favoreceram o rendimento da fração sólida da pirólise.

Foi observado que com o aumento da temperatura de 450 para 550 °C houve uma redução do rendimento do carvão ativado e aumento do biogás, enquanto o bio-óleo permaneceu praticamente inalterado, resultado condizente com a literatura, uma vez que temperaturas mais elevadas estimulam a decomposição da matéria orgânica por meio de reações de craqueamento e polimerização, a formação de alcatrão, decomposição de hidrocarbonetos pesados e a queima de carbono (RIBEIRO et al., 2021; SUN et al., 2023; SYED-HASSAN et al., 2017). Além disso, altas temperaturas favorecem a desidratação, remoção de grupos hidroxilas, e a liberação de voláteis como CO₂, CO, H₂O, CH₄ e H₂. Kan et al. (2016) e Sun et al. (2023), em estudos da co-pirólise do lodo e palha, obtiveram redução de rendimento de carvão ativado na

ordem de 7 % na queima do lodo com a elevação da temperatura do reator de 500 para 700 °C. Agrafioti et al. (2013) produziram biocarvão de lodo doméstico e obtiveram redução de 56 % do rendimento com o aumento da temperatura do forno de pirólise de 300 para 500 °C.

Dos elementos medidos na análise imediata, o carbono foi o mais abundante, esse valor elevado é convergente ao valor de teor de carbono fixo da análise elementar, demonstrando o potencial do lodo para a produção de carvão. A redução dos valores de C nos carvões em relação ao lodo é associada a temperatura de pirólise, pois esta favorece a liberação de voláteis contendo carbono e, portanto, reduzem o teor de carbono dos biocarvões (ALMAHBASHI et al., 2021). O teor de hidrogênio seguiu a mesma tendência de redução e isso pode ser associado ao processo de pirólise onde os radicais livres de hidrogênio e os radicais livres contendo hidrogênio controlam as reações relacionadas para gerar produtos não radicais, fazendo com que o hidrogênio migre para a fração líquida e/ou gasosa e reduza o teor de hidrogênio do carvão (SUN et al., 2023).

Por outro lado, o teor expressivo de nitrogênio do lodo é atribuído à fração protéica dos microrganismos desenvolvidos durante o processo de tratamento do esgoto e as quantidades deste elemento e enxofre presentes no carvão indicam que durante a pirólise podem ter sido convertidos em NO_x e SO_x nocivos, assim sendo necessário estudos do impacto dos gases gerados ao meio ambiente (NAQVI et al., 2019; RAN et al., 2019). O aumento do valor de oxigênio do lodo para os biocarvões pode ser associado ao agente ativante utilizado, H₃PO₄, e ao processo de lavagem de neutralização com NaOH.

Os valores menores da razão atômica C/H para os biocarvões em relação ao lodo é associado ao aumento do grau de aromaticidade, indicando que os adsorventes apresentam anéis aromáticos de carbono altamente condensados e isto é atribuído ao processo de ativação e pirolise, enquanto o aumento da razão atômica O/C dos biocarvões em relação ao lodo é sugerido a disponibilidade de grupos contendo oxigênio na superfície do adsorvente (por exemplo, grupos carboxila, hidroxila, carbonila e/ou éster) e este comportamento é atribuído a temperatura branda de pirolise (≤ 550 °C) (Méndez et al., 2022; Ramos et al., 2009). Os resultados de análise elementar foram condizentes com os de Almahbashi et al. (2021), Guo et al. (2021), Naqvi et al. (2019) e Sun et al. (2023).

Os valores de poder calorífico superior para os biocarvões foram obtidos após o processo de adsorção, visando destinação final ao adsorvente após utilização. Os valores de PCS obtidos nos carvões ativados são inferiores em relação ao lodo, este comportamento pode ser associado à temperatura de pirólise, pois com a conversão térmica da biomassa ocorrem perdas de carbono e, conseqüentemente, redução do valor de poder calorífico (LIU et al., 2020). Já o bio-óleo apresentou um poder calorífico elevado, porém 15 % inferior ao valor do diesel, mesmo assim este material demonstra potencial de utilização como biocombustível (RIBEIRO et al., 2021). Porém, para Yang et al. (2013) o uso do bio-óleo como combustível requer tratamentos adicionais, no entanto o seu uso em conjunto com outros biocombustíveis se mostra viável.

Entretanto, a utilização dos biocarvões após o processo de adsorção e o bio-óleo para a geração de energia se demonstraram viável contribuindo para reduzir o balanço energético do processo de pirólise que sempre é negativo pelo alto consumo energético do reator, como também, uma rota viável para destinação final do adsorvente após seu uso (Rocha et al., 2020). Ademais, o poder calorífico superior dos carvões e bio-óleo obtidos foram similares ou superiores aos obtidos por Guo et al. (2021), Ribeiro et al. (2021) e Zhou et al. (2019).

A relação de efluente gerado por grama de carvão produzido foi considerado pequena, pela vasta aplicabilidade do material adsorvente produzido e pelos ganhos ambientais da reutilização do lodo. O efluente foi gerado pela necessidade de lixiviar as cinzas geradas na pirólise e o residual de ativador e, conseqüentemente, aumentar a área superficial do adsorvente (SANTOS E LOPES, 2022).

Os valores de índice de iodo (INI) para ambos os carvões foram $> 1000 \text{ mg I}_2 / \text{g}$, indicando assim que ambos os carvões apresentam potencial para adsorção de moléculas $\leq 1 \text{ nm}$ (GASCÓ et al., 2005). O INI do L550 foi maior que o do L450 ($p \leq 0,05$), indicando assim que o aumento da temperatura de pirólise influenciou o desenvolvimento de microporidade associado ao aumento da eficiência da degradação da matéria orgânica e ao derretimento das paredes de carbono, com mudanças na estrutura do material (MAHAPATRA et al., 2012; WU et al., 2014).

Ressalta-se que ambos os carvões produzidos nesta pesquisa apresentaram índices de iodo competitivos ao valor encontrado ao carvão ativado comercial (Alphatec) de $1690 \pm 10,4 \text{ mg I}_2/\text{g}$ e valores acima do que é exigido pela NBR 12073 / MB – 3410 (ABNT, 1991) que é de $600 \text{ mg I}_2/\text{g}$. Valores de INI encontrados nesta

pesquisa foram superiores aos obtidos para carvões ativados oriundos de lodo industrial por Mahapatra et al. (2012), Oda et al. (2021) e Wu et al. (2014).

Os valores de índice de azul de metileno (IAM) para ambos os carvões foram > 10 mg AM/g, indicando que os adsorventes apresentam capacidade de adsorver moléculas $> 1,5$ nm, ou seja os carvões possuem desenvolvimento de mesoporosidade (CATELAN E MENDES, 2019). Os valores de IAM para os adsorventes não apresentaram diferença estatística ($p < 0,05$), indicando que o aumento da temperatura não influenciou no desenvolvimento de mesoporosidade, podendo associar este comportamento ao fato de que em temperaturas de 450 °C a mesoporosidade já é definida e o aumento da temperatura não proporciona o aumento de mesoporos, dados esses que corroboram com o evento térmico de escape de aromáticos de macromoleculares em 400 a 600 °C da TGA e DTGA do lodo (JAGUARIBE et al., 2005).

No Brasil não há parâmetros mínimos estabelecidos em relação ao IAM. Assim, foi realizado a determinação desse em um carvão ativado comercial (Alphatec) e obteve $119,6 \pm 0,9$ mg AM/g uma diferença de 10x em relação os adsorventes produzidos nesta pesquisa, indicando assim que o carvão comercial possui uma estimativa de mesoporosidade superior. Entretanto os CA desta pesquisa apresentaram competitividade em remoção de toxicidade, indicando assim que a porosidade não foi o fator preponderante para a adsorção. Valores de IAM determinados nesta pesquisa estão em concordância aos determinados em carvão ativado de diferentes resíduos por Catelan e Mendes (2019) e Jaguaribe et al. (2005).

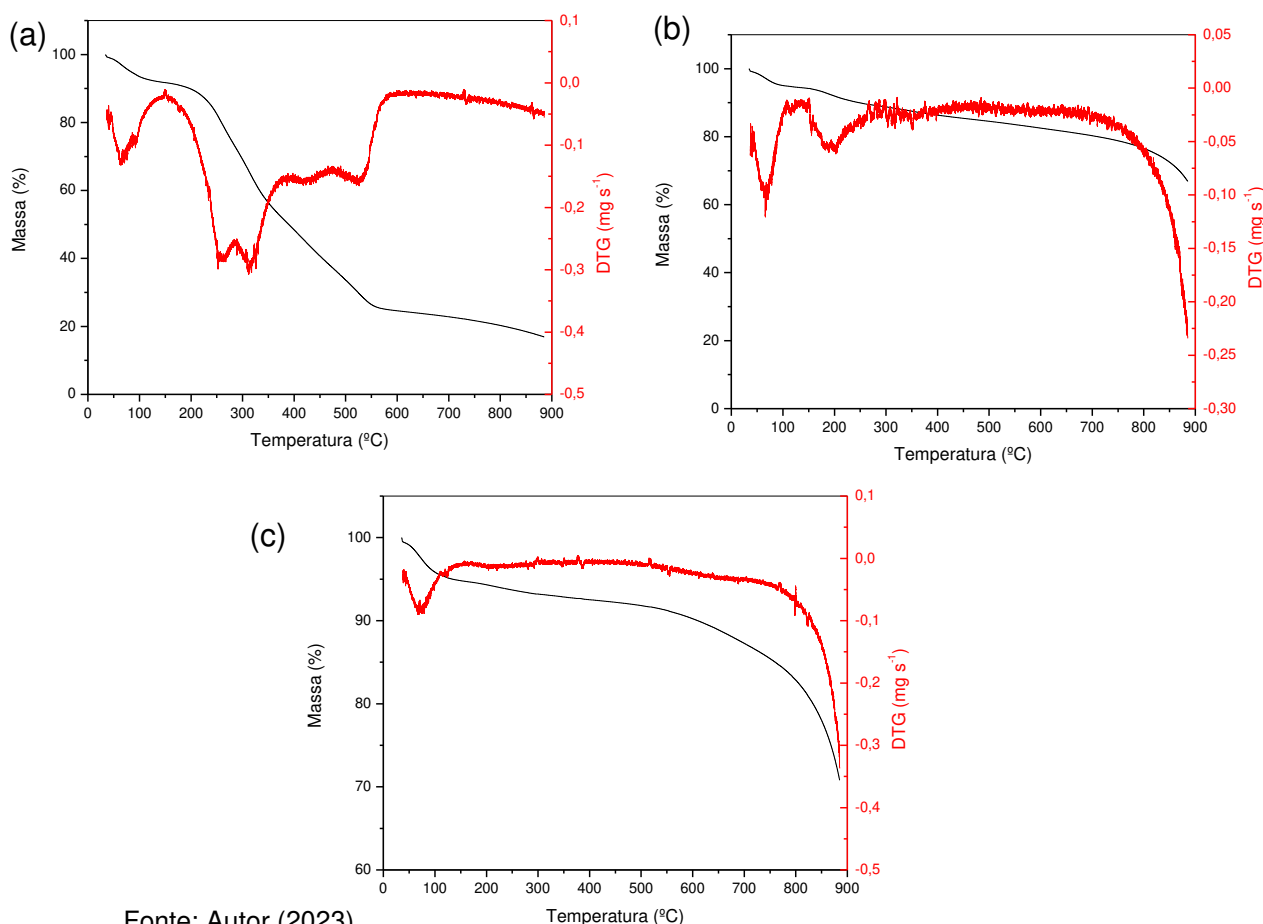
6.1.1. TGA

Os resultados da análise termogravimétrica do lodo cosmético e dos carvões ativados são apresentados na Figura 4. A taxa de perda de massa é a curva conhecida como TGA e a curva da derivada da perda de massa é conhecida como DTGA.

A curva TGA do lodo (a) pode ser dividido em três estágios. A primeira etapa (25 °C a 150 °C) da perda de massa é associada, principalmente, a evaporação da umidade residual (YANG et al., 2019). O segundo estágio (150 °C a 550 °C) da maior perda de massa, devido à decomposição de compostos de fácil decomposição, como carboidratos, lipídios e outros presentes na matéria orgânica, que se transformaram em materiais voláteis como gases de moléculas pequenas (CH_4 , CO) e outros intermediários (CAGNON et al., 2009; YANG et al., 2019). O estágio final foi,

provavelmente, associado a decomposição de sais metálicos no lodo de 550 °C a 900 °C (WANG et al., 2017). Na curva DTGA o evento térmico de 250 °C a 350 °C foi devido à decomposição da matéria orgânica, enquanto o evento térmico em 400 °C foi associado ao escape de aromáticos macromoleculares e o de 600 °C deve ser atribuído ao escape de dióxido de carbono (LI et al., 2011; QI et al., 2010).

Figura 4: Análise termogravimétrica do lodo cosmético (a) e dos carvões ativados L450 (b) e L550 (c)



Fonte: Autor (2023).

Portanto, as principais reações de decomposição do lodo ocorreram em temperaturas mais brandas, não havendo grandes alterações na decomposição térmica em temperaturas elevadas. Logo, foram utilizadas as temperaturas de 450 °C e 550 °C para a produção dos biocarvões.

As curvas TGA dos carvões L450 (a) e L550 (b) apresentaram três estágios com certa similaridade de comportamento. O primeiro estágio similar aos dois carvões (25 °C a 100 °C) é associado à perda de água devido a expulsão da umidade e da

água presente nos intersticiais dos carvões (STREIT et al., 2021). O segundo estágio (L450: 100 °C a 800 °C e L550: 100 °C a 550 °C) é associada à cristalização dos compostos inorgânicos utilizados na ativação e à decomposição da matriz carbonácea (CALISTO et al., 2014). O estágio final (L450: 800 °C a 900 °C e L550: 550 °C a 900 °C) é atribuído à decomposição do esqueleto de carbono (RIBAS et al., 2014). O comportamento diferente observado a partir de 100 °C nas curvas TGA dos carvões pode ser associado à temperatura de síntese, que no carvão pirolisado em 550 °C ocasionou esqueletos de carbono mais sensíveis a temperaturas mais brandas (DOS SANTOS et al., 2015).

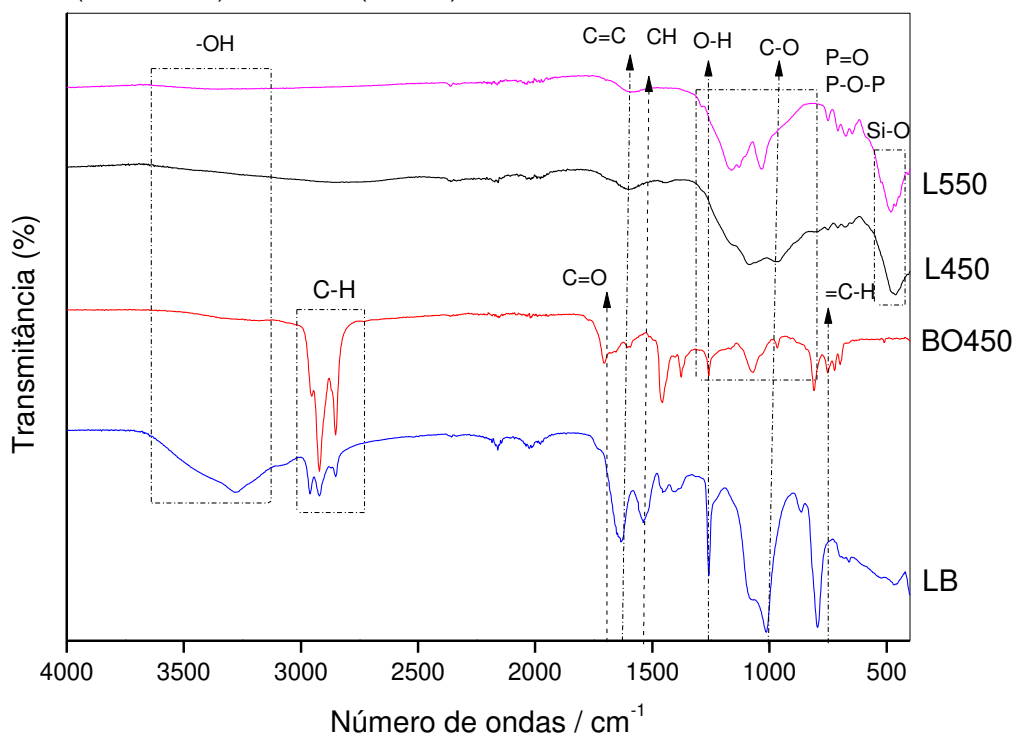
Os dois carvões apresentaram evento térmico em aproximadamente 100 °C, relacionado à perda de umidade (STREIT et al., 2021). O pico endotérmico observado no L450 em 200 °C pode ser associado à decomposição da fração de matéria orgânica mais instável termicamente e ativador (WILK, 2016). O pico exotérmico em ambos os carvões em 800 °C é associado à degradação de compostos de carbono de alta estabilidade (CÔRTEZ et al., 2019).

6.1.2. FTIR

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier do lodo, carvões e bio-óleo são apresentados na Figura 5. É possível observar que o lodo e o bio-óleo apresentaram uma gama de absorção forte, enquanto os biocarvões foi menor, indicando que a grande quantidade de matéria orgânica e inorgânica presente no lodo foi decomposta durante o processo de ativação e pirólise (LI et al., 2011).

A banda larga entre 3000 e 3700 cm^{-1} observada no espectro do lodo, é associada à vibração de grupos hidroxilas (-OH) em proteínas e água absorvida, porém essa banda é achatada nos carvões e bio-óleo, que pode ser associado ao tratamento ácido ocorrido no processo de ativação química (WANG et al., 2017). Os picos de absorção observado entre 2850 e 2925 cm^{-1} no lodo e bio-óleo foram induzidos pelas vibrações de estiramento da funcionalidade C-H das cadeias alifáticas, provavelmente associada à parte glicídica dos lipídios (ROS et al., 2006). As vibrações correspondentes às bandas em torno de 1660, 1500 e 1011 cm^{-1} , podem ser atribuídas às vibrações C=C, CH e C-O, respectivamente. As mudanças desses picos de absorção do lodo para os biocarvões podem ser associadas à decomposição completa dos grupos funcionais (LI et al., 2011).

Figura 5: Espectrograma do infravermelho com transformada de Fourier do lodo biológico (LB), biocarvões (L450, L550) e bio-óleo (BO450)



Fonte: Autor (2023).

A banda larga observados nos biocarvões entre 1250 e 800 cm^{-1} e o pico de absorção no bio-óleo em 1060 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de P-O-P e P=O, indicando que o agente ativador foi incorporado na fração sólida e líquida da pirólise (OKE E MOHAN, 2022; TANG et al., 2019). O pico de vibração em 743 cm^{-1} observado no espectro do bio-óleo é característico de ligação =C-H fora do plano, comprovando a presença de grupamentos aromáticos, como também é possível observar as vibrações das funções oxigenadas como C=O, C-O e O-H (ONAY, 2007).

As vibrações de funções oxigenadas do lodo demonstram o eficiente processo de descarboxilação e desidratação durante a pirólise, enquanto as vibrações de C-H permanecem intensa no bio-óleo, indicando assim a presença de cadeias carbônicas insaturadas e saturadas como seus principais constituintes. Por outro lado, todas as bandas orgânicas presentes no lodo não estão presentes nos biocarvões e a banda em torno de 600 cm^{-1} , que corresponde às vibrações das bandas de silício-oxigênio, indicam que a pirólise foi eficiente (FIGUEIREDO et al., 2018; RIBEIRO et al., 2021).

6.1.3. MEV

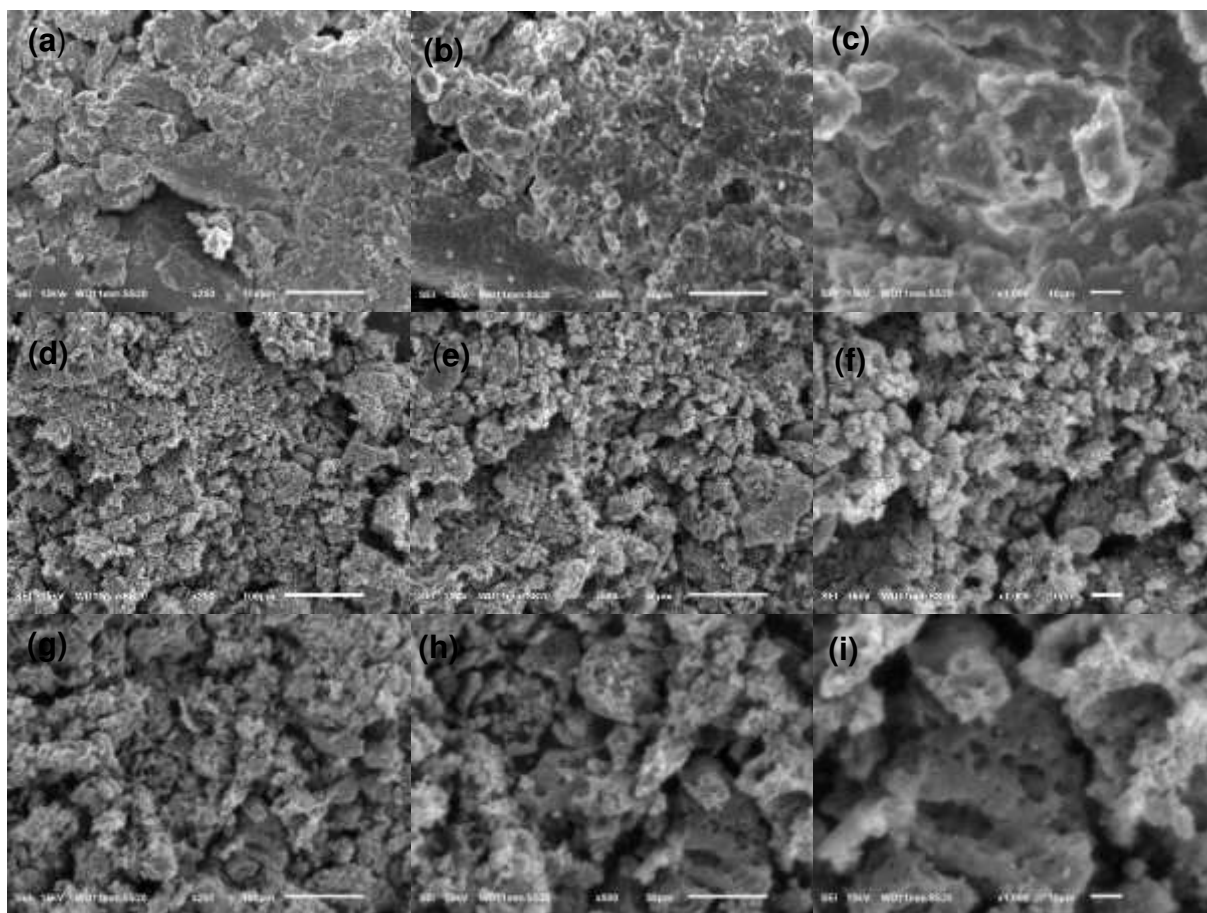
A morfologia dos materiais foi observada por meio da microscopia eletrônica de varredura. A Figura 6 (a–c) (ampliação de 250 a 1000 vezes) mostra a textura superficial do lodo que possui uma superfície lisa, sem forma definida, compacta e, aparentemente, um material não poroso, que pode ser associado aos componentes voláteis na forma de matéria orgânica e impurezas presente no material (POPHALI et al., 2019).

A Figura 6 apresenta a textura superficial do L450 (d–f) e L550 (g-i) com ampliações de 250, 500 e 1000 vezes nas quais é possível observar modificações na superfície do material quando comparado com o lodo. É possível observar partículas de forma indefinida, com diferentes dimensões, características porosas e superfície relativamente áspera (SHEN et al., 2022).

Possíveis razões para estas mudanças são, em primeiro lugar, o carbono do lodo e o H_3PO_4 sofreram uma série de reações de formação de porosidade em altas temperaturas sob atmosfera inerte como a perda de umidade e voláteis, quebra de ligações e aparecimento de radicais livres, levando à formação de grupos carbonila e carboxila, gases CO e CO_2 (HAGHIGHAT et al., 2020). Em segundo lugar, conforme o processo de ativação ácida induz a formação de óxidos na superfície do carbono, aumentando a rugosidade da superfície (SHEN et al., 2022; YOU et al., 2018).

O L550 apresentou uma característica porosa mais definida e maior fragmentação do material que o L450, associadas à temperatura de pirólise. Em temperatura mais elevada, o grau de volatilização da matéria orgânica e quebra das ligações são mais eficientes, favorecendo a formação morfológica mais porosa-rugosa do biocarvão (SHEN et al., 2022). A estrutura densa e compacta do lodo e a estrutura fragmentada e porosa dos biocarvões podem ser observadas de forma similar nas micrografias dos trabalhos de Auta e Hameed (2014), Oda et al. (2021), Pophali et al. (2019) e Ribeiro et al. (2021).

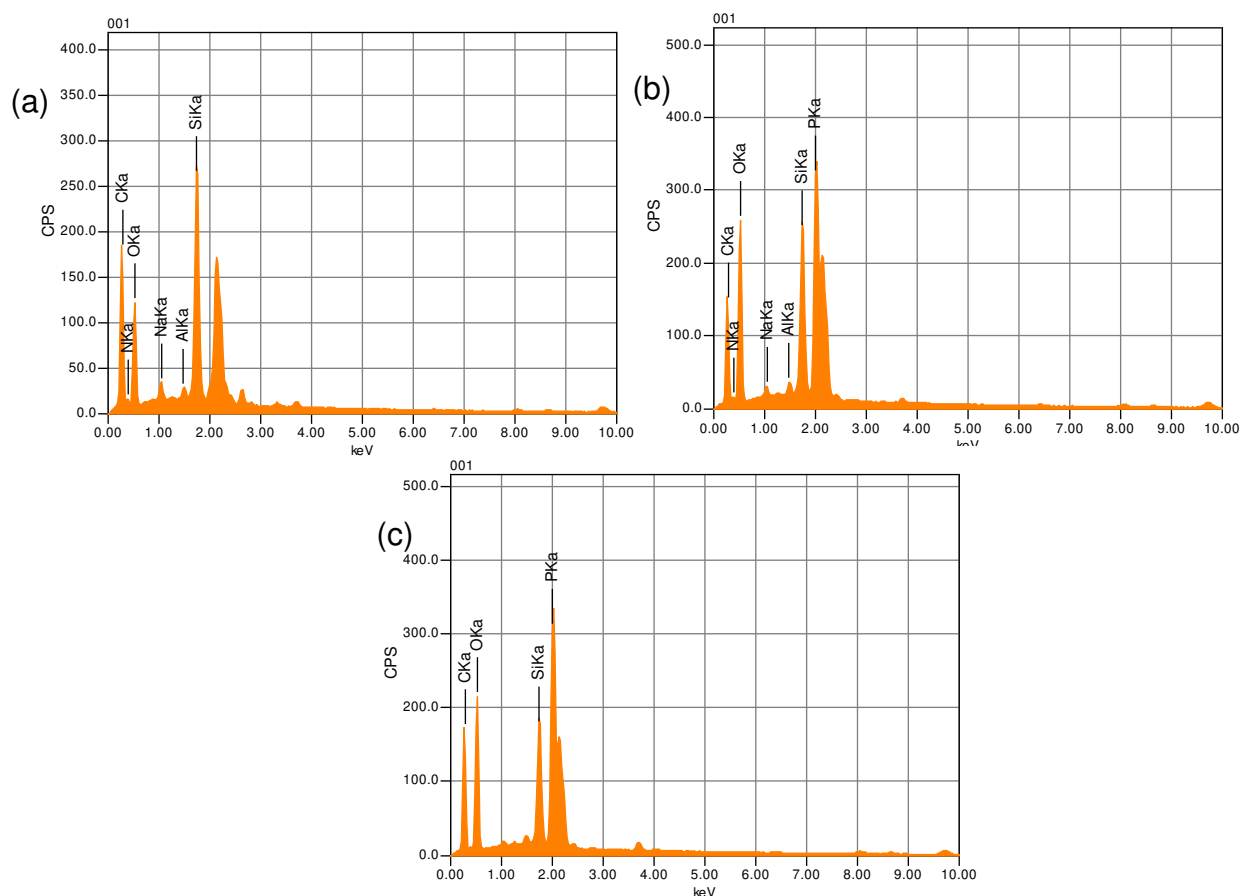
Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do lodo e dos carvões ativado



(a – c) LB; (d – f) L450; (g – i) L550, nas ampliações de 250, 500 e 1000 vezes, da esquerda à direita. Fonte Autor (2023).

A determinação da composição qualitativa dos biocarvões e do lodo determinadas pela técnica EDIS são mostrados na Figura 8. A composição do lodo, Figura 7 (a), tem por abundância o carbono, elemento desejado para a síntese de biocarvões, a quantidade significativa de N é associada aos microrganismos decompositores do lodo e o Si é associado ao processo produtivo da indústria cosmética (RIBEIRO et al., 2021).

Figura 7: Composição química do lodo (a) e dos carvões ativados L450 (b) e L550 (c)



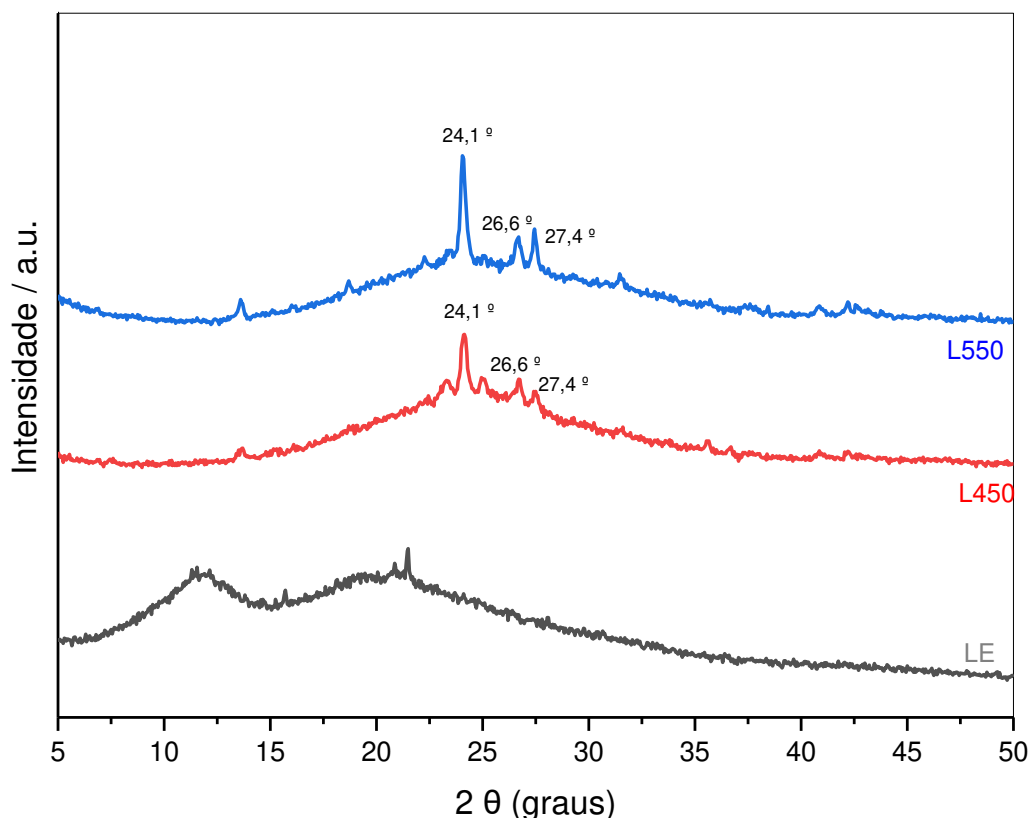
Fonte Autor (2023).

Os biocarvões (Figura 7 b, c) apresentam similaridade com elevado teor de C que é característico de materiais carbonáceos, aumento do valor de O em relação ao lodo que pode ser associado à etapa de ativação e lavagem de neutralização e a detecção de P que é associado à ativação ácida com H_3PO_4 (MOPOUNG et al., 2015). A detecção desses elementos está em consonância com as análises elementar e o FTIR. Resultados semelhantes de EDIS para lodos e biocarvões foram relatados nos trabalhos de Li et al. (2018), Oda et al. (2021) e Ribeiro et al. (2021)

6.1.4. DRX

As fases cristalinas do lodo e dos biocarvões são mostradas na Figura 8. Os picos apresentados em $2\theta = 11$ e $20^\circ C$ do lodo indica a natureza amorfa do material (ALMAHBASHI et al., 2021). A banda larga entre $2\theta = 23$ e $30^\circ C$ apresentada nos dois biocarvões é característica do plano de grafite desordenado (002), mostrando que a matéria orgânica foi destruída durante o processo de pirólise (WANG et al., 2019).

Figura 8: Difratogramas de raios – X do lodo cosmético (LE), carvão ativado a 450 °C e 550 °C



Fonte: Autor (2023).

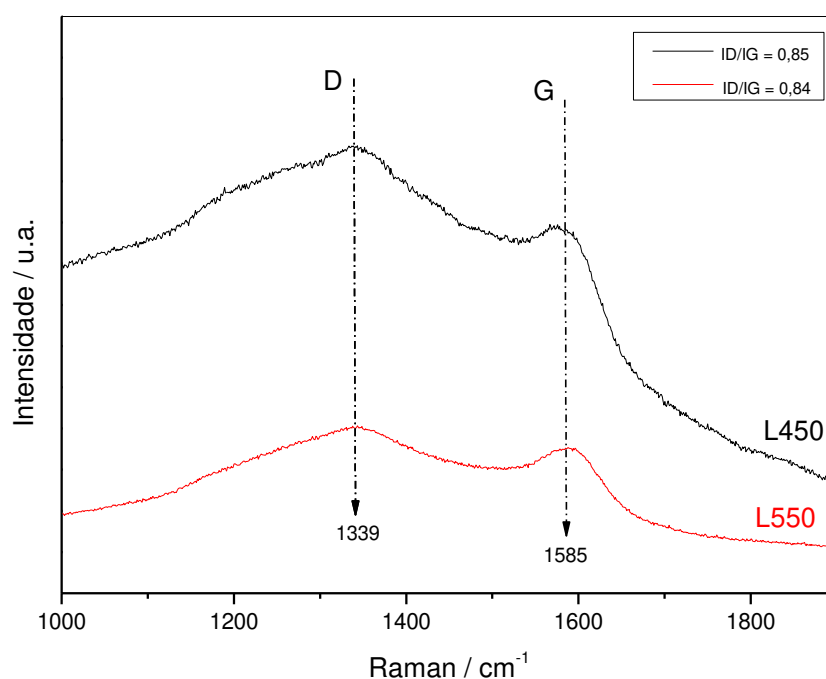
É possível constatar semelhança nos picos em 2θ em ambos os carvões, indicando assim que a severidade do tratamento térmico não alterou a semelhança da estrutura cristalina dos materiais (LI et al., 2020). O pico em $2\theta = 24,1^\circ$ apresentando para ambos os biocarvões é típico para o plano de difração de grafite (002), indicando o crescimento de cristalinos semelhantes a grafite que podem ser associado o seu desenvolvimento durante o processo de carbonização (Ribeiro et al., 2021). É possível observar que o pico foi mais acentuado no carvão L550, indicando assim que em temperaturas mais elevadas o desenvolvimento destes cristalinos grafite são mais eficientes (LV et al., 2021).

Os picos em $2\theta = 26,6^\circ$ e $27,4^\circ$ pode ser associado ao quartzo (SiO_2) (JCPDS 46-1045), originário da composição do lodo e grupamentos oxigenados presentes na superfície do biocarvão (XIANG et al., 2020). Autores como Almahbashi et al. (2021), Fonts et al. (2009), Li et al. (2021) e Ribeiro et al. (2021) detectaram picos semelhantes em carvões ativados produzidos de lodo.

6.1.5. Espectro Raman

A fim de explorar ainda mais o grau de grafitação e a estrutura do defeito dos biocarvões sinalizado na análise de DRX, a análise de espectro Raman para os carvões foi realizada e os espectros são apresentados na Figura 9. As bandas D e G características de materiais carbonáceos foram detectadas nos espectros. A banda D localizada em aproximadamente 1339 cm^{-1} é associada a redes desordenadas de carbono hibridizado sp^2 ou defeitos estruturais de grafite (POPHALI et al., 2019). A Banda G, localizada em aproximadamente em 1585 cm^{-1} , indica uma estrutura hibridizada sp^2 ordenada ou fase gráfitica e representa a ligação vibracional E_{2g} no plano de átomos de carbono sp^2 , relacionando-se com a estrutura cristalina e gráfitica (CHEN et al., 2018).

Figura 9: Espectroscopia Raman do lodo e dos carvões ativados



Fonte: Autor (2023).

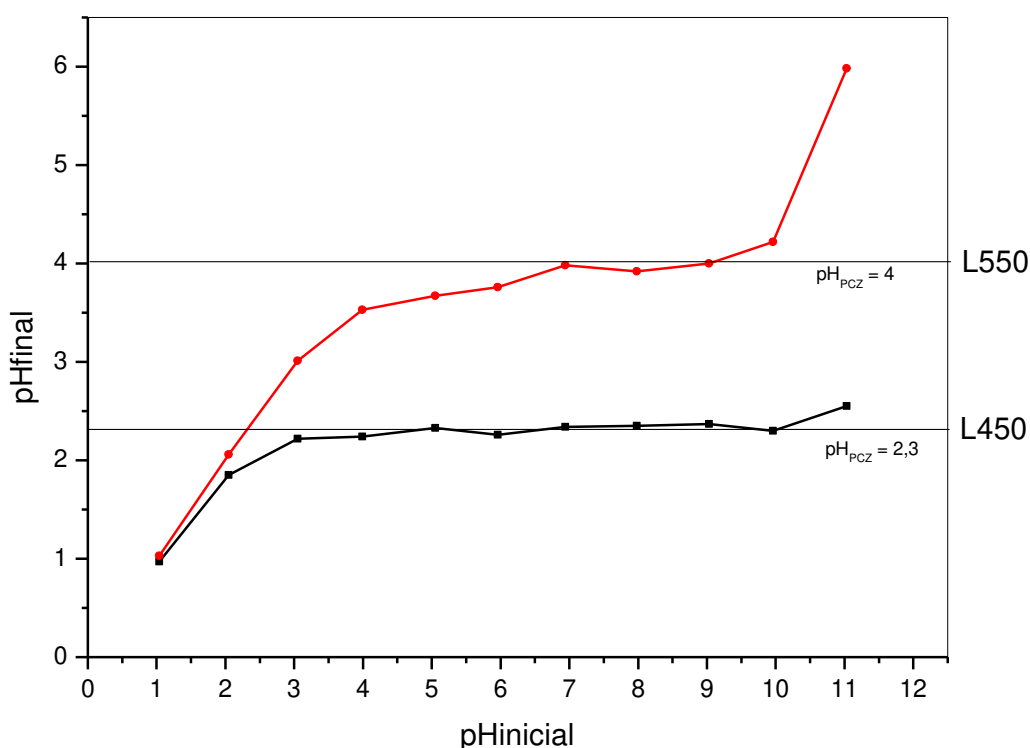
A razão de intensidade das bandas D e G (ID/IG) é comumente usada como índice que reflete o grau de defeito e desordem de materiais carbonáceos. Quanto maior o valor de ID/IG, maior o grau de defeito e desordem (OUYANG et al., 2019). Conforme a Figura 9, o valor de ID/IG para L450 e L550 é de 0,85 e 0,84, respectivamente, demonstrando que a temperatura não teve impacto significativo no grau de desordem do carbono. Mesmo os biocarvões apresentando índice ID/IG < 1 (baixa concentração de defeitos), estes valores são considerados aceitáveis pois

favorecem que os materiais possuam desenvolvimento de estrutura porosa e propriedade adsorptivas (POPHALI et al., 2019; YIN et al., 2019). Autores como Li et al. (2021), Liang et al. (2022) e Pophali et al. (2019) sintetizaram carvões ativados de lodo e encontraram índice ID/IG similares a este trabalho, indicando assim que os lodos são materiais promissores para a síntese de materiais carbonáceos de estruturas defeituosas e desordenadas de carbono.

6.1.6. pH de ponto de carga zero (pH_{pcz})

A fim de determinar o pH no qual os biocarvões possuíssem superfície neutra, foi realizado o ensaio de pH de ponto de carga zero cujos resultados são apresentados na Figura 10. A partir do pH do meio, é possível deduzir os tipos de compostos (aniônicos ou catiônicos) que preferencialmente serão adsorvidos devido ao potencial de carga superficial dos adsorventes (ODA et al., 2021). Em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície do biocarvão tem cargas negativas e quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ as cargas são positivas (OKE E MOHAN, 2022).

Figura 10: Ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos carvões ativado



Fonte: Autor (2023).

Ambos os carvões apresentaram superfície carregada positivamente com valores de pH_{pcz} ácidos (≤ 4), associados à ativação com ácido fosfórico e indicando

a adição de funcionalidades ácidas à superfície do material (SYCH et al., 2012). Foi observado que o L550 apresentou um pH_{pcz} maior que o L450, indicando assim que a temperatura de pirólise influenciou diretamente nas cargas superficiais do biocarvão, que pode ser associado aos resultados da análise termogravimétrica, no qual a cristalização dos compostos inorgânicos da ativação foi mais suscetível a degradação térmica (ANDO et al., 1991).

Este resultado corrobora os obtidos no FTIR e EDIS, no qual foi observado a adição de grupos fosforados e de fósforo a superfície do carvão, respectivamente. Estes resultados são similares aos obtidos por Sych et al. (2012) e Oke e Mohan (2022) que produziram adsorventes ativados com ácidos.

6.1.7.CG-MS

Os resultados da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM) encontra-se na Tabela 9 e no Apêndice A. O óleo gerado na pirólise é uma mistura complexa constituída por compostos orgânicos com grande variedade de funcionalidade química (POKORNA et al., 2009). Observou-se que a fração orgânica do BO450 é composta principalmente por ácidos, hidrocarbonetos e demais compostos oxigenados como álcoois, fenóis e ésteres, resultado este convergente ao apresentado na análise de FTIR.

Tabela 9: Composição do bio-óleo

Compostos	% relativa
Álcoois	1,31
Ácidos	23,9
Fenólicos	2,08
Ésteres	1,80
Aldeídos	0,48
Aminas	1,98
Nitrogenados	11,34
Hidrocarbonetos	23,9

Fonte: Autor (2023).

Os ácidos foram um dos grupos com maior presença no bio-óleo. Esta acidez é atribuída à contribuição significativa da volatilização da fração lipídica para espécies de ácidos graxos durante a pirólise, em temperaturas entre 400 a 600 °C (FENG et al., 2022). Valores altos de ácidos dificultam a aplicabilidade do óleo como combustível

uma vez que aumentam sua instabilidade e capacidade de corrosão, logo o valor de acidez (23,9%) quantificada no presente estudo indica potencialidade do uso do óleo como combustível (SETTER et al., 2020).

Dentre os ácidos, os presentes em maior quantidade foram os ácidos hexadecanóico, octadecanóico e tetradecanóico, apresentando valores de 6,64 %, 2,97 % e 2,29 %, respectivamente, para a fração orgânica do bio-óleo. O ácido hexadecanóico, possui alto valor agregado, de grande interesse da indústria alimentícia e farmacêutica, e pode ser usado na melhora da viscosidade de combustíveis (FENG et al., 2022).

Os hidrocarbonetos representaram aproximadamente $\frac{1}{4}$ da fração orgânica do bio-óleo. A presença significativa desses compostos orgânicos é associada à temperatura de pirólise, uma vez que temperaturas elevadas promovem degradação nas cadeias longas de alcanos do lodo, produzindo hidrocarbonetos via desidrogenação de alcanos em alcenos e dienos, juntamente com a ciclização e subsequente aromatização (HUANG et al., 2014). Os hidrocarbonetos são compostos de grande interesse industrial, principalmente os hidrocarbonetos aromáticos, usado principalmente como produtos químicos e aditivos para aumentar a octanagem dos combustíveis (SCHEIBE et al., 2022).

A detecção acima de 10 % de compostos nitrogenados no bio-óleo já era esperada, uma vez que esses compostos são detectados recorrentemente em bio-óleos de lodo (FONTS et al., 2009). A presença desses compostos nitrogenados é diretamente associada as proteínas e ácidos nucléicos dos microrganismos no lodo (FULLANA et al., 2003). Grandes quantidades desses compostos não são desejadas, uma vez que durante a combustão ocorre a emissão de NO_x, gerando poluição secundária na pirólise (STAMATOV et al., 2006). Entretanto, os compostos contendo nitrogênio, como os derivados das nitrilas, que foram os mais detectados neste estudo, são estudados como agentes antimicrobianos por vários autores (FOKS et al., 2012; POHLMANN et al., 2005).

Compostos como álcoois, ésteres, fenólicos, aldeídos e aminas também foram detectados na análise, porém em menores quantidades. Os compostos detectados na fração orgânica deste estudo estão em consonância com o que foi relatado por Feng et al. (2022), Pokorna et al. (2009), Ribeiro et al. (2021) e Scheibe et al. (2022), para bio-óleos de lodo.

6.2. Caracterização dos efluentes

A caracterização dos esgotos secundários e dos efluentes de lavagem dos biocarvões são apresentados na Tabela 10. Todos os valores de DQO quantificados nas amostras estão ≤ 180 mg/L, logo estando em conformidade com a legislação ambiental para lançamento de efluente em corpos d'água do estado de Minas Gerais (COPAM/CERH-MG, 2008).

A DQO dos esgotos secundários pode ser associada a compostos recalcitrantes ao tratamento biológico que não são totalmente mineralizados, como fármacos, tensoativos, entre outros, enquanto a DQO dos efluentes de lavagem dos biocarvões pode ser atribuída a residuais do processo de pirólise, como cinzas, alcatrão e ativador (MORAIS E SANTOS, 2019; RODRIGUES et al., 2010). Os valores de DQO apresentado dos esgotos secundários estão em conformidade com o que é relatado pela literatura (ANDRADE et al., n.d.; KELLER et al., 2004; RATTIER et al., 2022).

Tabela 10: Caracterização dos esgotos secundários e dos efluentes de lavagem dos biocarvões

Parâmetro	EDS	EIS	EL450	EL550
DQO (mg/L)	82 ± 2	63 ± 2	31 ± 5	31 ± 5
COT (mg/L)	32 ± 5	26 ± 0,2	-	-
pH	7,5	8,3	12,8	12,8
Condutividade (µS/cm)	608	691	90,6	72,4

Fonte: Autor, (2023).

O carbono orgânico total (COT) é outro indicador de matéria orgânica. Os valores desse indicador para os esgotos secundários foram acima de 25 mg/L, evidenciado a persistência de micropoluentes como por exemplo corantes, hormônios, substâncias húmicas, surfactantes, emolientes, agroquímicos e outros, que juntos causam níveis altos de toxicidade aos esgotos, indicando assim a necessidade de complementação de tratamento para remoção dessa fração (BILAL et al., 2020).

O potencial hidrogeniônico é um importante parâmetro, pois o pH do efluente pode causar solubilização de algumas substâncias químicas e desestabilização fisiológica de algumas espécies aquáticas. Os valores de pH para os esgotos secundários estão em conformidade com os padrões de lançamento estabelecidos pela resolução Conama 430/11 e em consonância com o que é relatado pela literatura (ANDRADE et al., n.d.; BRASIL et al., 2011; LIMA et al., 2022). Os valores alcalinos

de pH dos efluentes de lavagem dos biocarvões são associados ao processo de lavagem com hidróxido de sódio, uma vez que o residual da base de neutralização é carregado para o efluente.

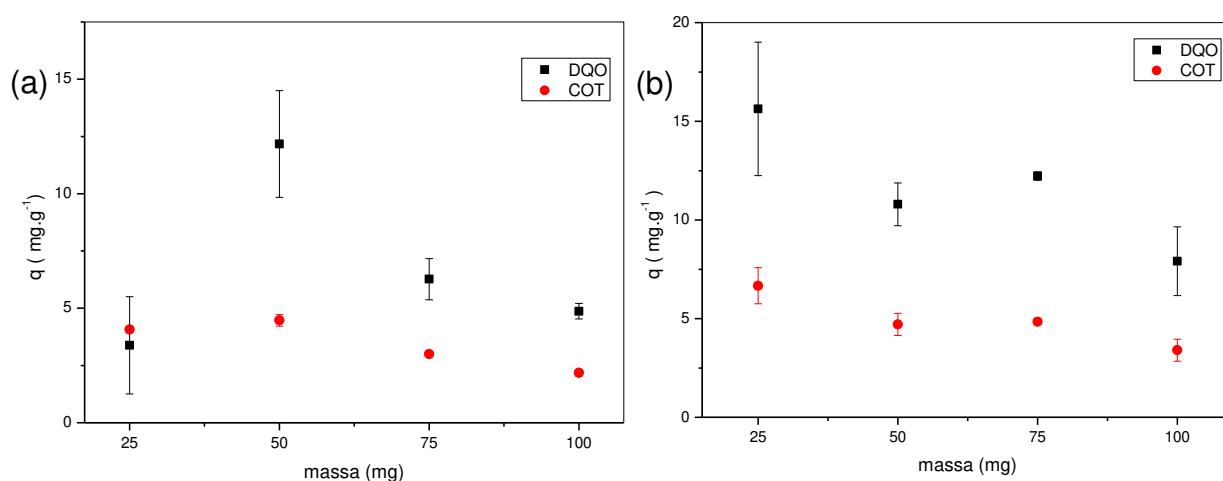
Apesar da resolução federal Conama 430/11 não apresentar padrões de condutividade elétrica para emissão de efluente, seu monitoramento é relevante, pois indica a presença de íons em solução da amostra, assim a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo estabelece como limite para lançamento de efluente condutividade $\leq 2600 \mu\text{S/cm}$, para evitar salinização do corpo d'água (CETESB, 2016). Logo, pode inferir que todas as amostras apresentaram padrão de lançamento para o parâmetro de condutividade sem efeito de salinização, entretanto os esgotos secundários por apresentarem condutividade $> 100 \mu\text{S/cm}$ causam impacto negativo ao ambiente aquático (CETESB, 2016).

6.3. Ensaio de adsorção

6.3.1. Influência da dose do adsorvente

O efeito da dose do adsorvente na remoção de DQO e COT para os esgotos secundários doméstico e industrial é apresentado nas Figuras 11a e 11b, respectivamente. Para ambos os efluentes, a dose afetou, significativamente, ($p \leq 0,05$) a remoção de DQO e COT.

Figura 11: Efeito da dose do adsorvente na remoção de DQO e COT para esgotos secundários doméstico (a) e industrial (b), no tempo de contato de 24 h, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação do sistema de $\pm 80 \text{ rpm}$



Fonte: Autor (2023).

Para o esgoto secundário doméstico, a maior remoção de DQO e COT ($p < 0,05$) foi obtida com 50 mg de CA ($q_{DQO} = 12,2 \pm 2,3$ mg/g; $q_{COT} = 4,5 \pm 0,2$ mg/g), o que corresponde a dose de 2,5 g/L. Para o esgoto secundário industrial, a maior remoção de DQO e COT ($p \leq 0,05$) foi obtida com 25 mg de CA ($q_{DQO} = 15,6 \pm 3,4$ mg/g; $q_{COT} = 6,8 \pm 1$ mg/g), o que corresponde a dose de 1 g/L. Assim, para os demais ensaios adsorptivos a dose de CA utilizado foi de 2,5 g/L para o esgoto secundário doméstico e 1 g/L para o esgoto secundário industrial.

Resultados similares foram reportados por (SHEN et al. (2019) e SILVA et al. (2019), que associaram o fenômeno de redução da capacidade adsorptiva com o aumento da dose do adsorvente à formação de montículos no seio da mistura adsorvato/adsorvente, que impediram o acesso do adsorvato à massa de carvão ativado retida no interior dos aglomerados maiores do material, à saturação dos poros dos adsorventes com o adsorbato e à repulsão de cargas entre o carvão e os micropoluentes dos esgotos. Entretanto, a comparação dos resultados aqui apresentados com a literatura é limitada devido à escassez de estudos semelhantes com a síntese de adsorvente com lodo cosmético

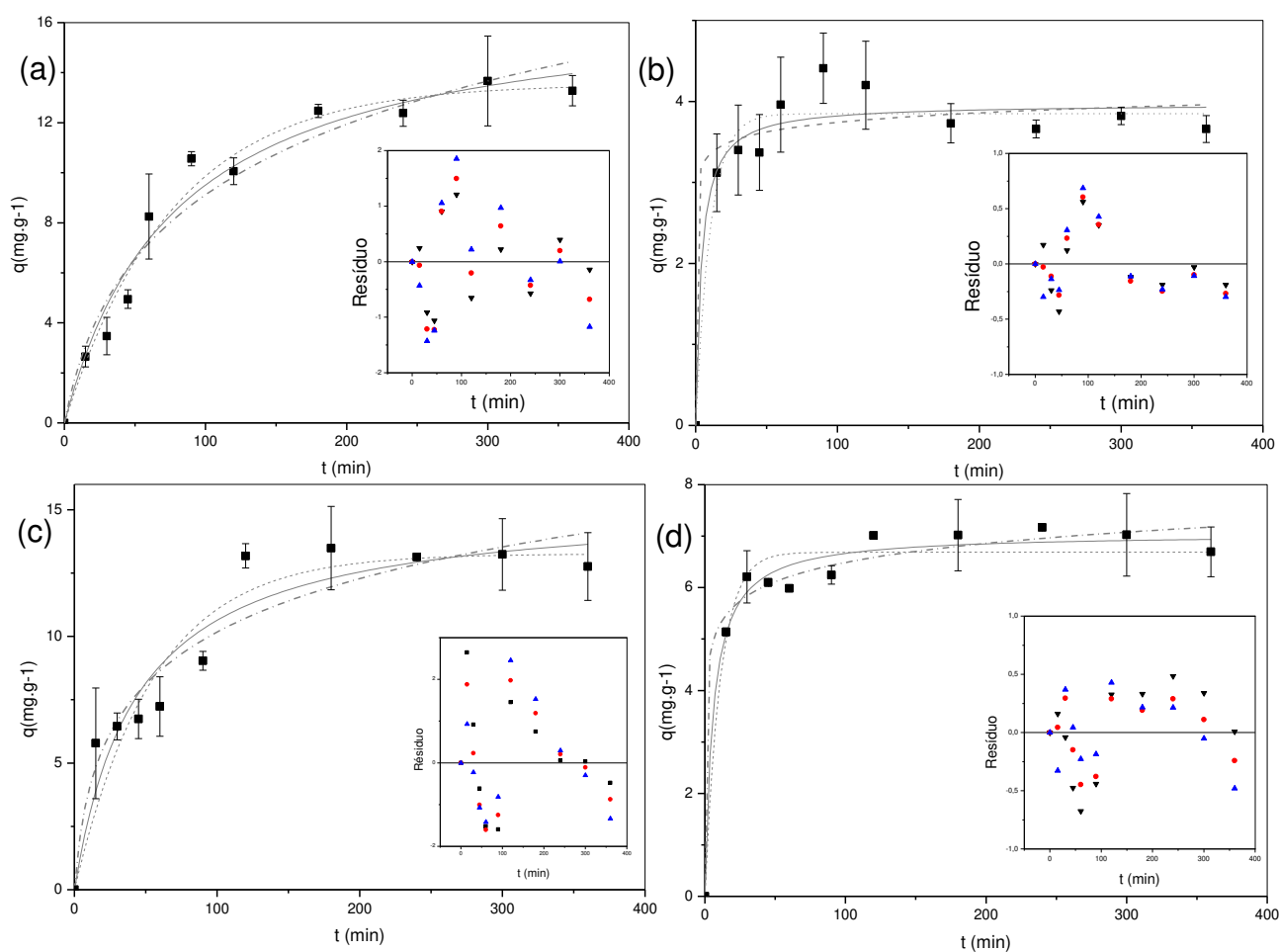
6.3.2. Cinética de adsorção de DQO e COT

Os modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordens e Elovich foram aplicados aos dados experimentais do efluente doméstico e industrial para DQO e COT e são apresentados na Figura 12 (a-d), juntamente com os seus respectivos gráficos de resíduos. Na Figura 13 é possível observar que a adsorção foi rápida nos tempos iniciais (< 100 min) e depois desacelerou até 360 min, quando se estabilizou.

Para o esgoto secundário doméstico, o tempo até atingir o equilíbrio de remoção de DQO e COT foi de 180 min ($q_{DQO} = 12,47 \pm 0,3$ mg/g) e 30 min ($q_{COT} = 3,4 \pm 0,5$ mg/g) com diferença estatística ($p > 0,05$) para as capacidades adsorptivas dos tempos subsequentes, ou seja, sem aumento de capacidade adsorptiva. Para o efluente industrial, o equilíbrio adsorptivo foi de 120 min para DQO ($q_{DQO} = 13,18 \pm 0,5$ mg/g) e COT ($q_{COT} = 7,1 \pm 0$ mg/g) sem diferença estatística ($p > 0,05$) para as capacidades adsorptivas dos tempos subsequentes, ou seja, sem aumento de capacidade adsorptiva. Este comportamento adsorptivo reflete a disponibilidade e saturação dos sítios adsorptivos, uma vez que quando o tempo de adsorção avança os sítios do adsorvente tendem a se preencher com os micropoluentes presentes nos esgotos e o processo de adsorção tende a estabilização e com a permanência do

contato entre o adsorvato e adsorvente ocorre a formação de forças repulsivas pelas moléculas já adsorvidas, ocasionando dificuldade de preenchimento de sítios ativos ainda vazios (DEVI et al., 2008). Assim, para os demais ensaios adsorptivos foi padronizado 240 min para o tratamento de ambos os efluentes, sendo tempo suficiente para garantir o equilíbrio adsorptivo de DQO e COT para os dois.

Figura 12: Ajustes dos modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem (---), pseudo-segunda ordem (—) e Elovich (-----) e gráfico de resíduos (▼) pseudo-primeira ordem, (●) pseudo-segunda ordem, (▲) Elovich, para remoção de DQO (a e c) e COT (b e d).



Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 11 apresentam-se os parâmetros e coeficientes de determinação dos modelos cinéticos para DQO e COT para ambos os efluentes. É possível observar que o coeficiente de determinação para todos os modelos foi satisfatório ($R^2 \geq 0,9$), indicando que os modelos foram bem ajustados aos dados experimentais. Entretanto, é necessário determinar o modelo que mais se aproximou dos dados experimentais,

para que se possa inferir o mecanismo que rege a adsorção e para isso foi analisado as métricas estatísticas R^2_{ajus} que quanto mais próximo de 1 for o seu valor melhor é o ajuste e RMSE, EMR e AIC que quanto menor o seu valor melhor é o ajuste ao modelo estudado (Pauletto et al., 2020; Rajahmundry et al., 2021).

Com auxílio dos gráficos de resíduos apresentado na Figura 13 (a-d) e com as métricas estatísticas apresentadas na Tabela 12, foi possível inferir que para DQO e COT do efluente industrial o modelo de pseudo-segunda ordem teve o melhor ajuste, já para o efluente doméstico o melhor ajuste foi ao modelo de pseudo-primeira ordem.

A diferença de ajuste aos modelos aos efluentes pode ser entendida pelos seguintes aspectos, o primeiro é devido as características distinta dos efluentes onde o efluente doméstico possui uma heterogeneidade maior de micropoluentes a serem removidos e com isso torna-se necessário mais tempo para a remoção destas moléculas e isso é afirmado com os valores mais baixos da velocidade inicial de adsorção (h_0 , Tabela 11), já o segundo é relacionado as característica do modelo de pseudo-primeira ordem em se ajustar melhor a tempos mais prolongados de adsorção. Logo, pode-se então entender que estes são as implicações preponderantes do ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem ao esgoto doméstico (Khan et al., 2019; T. Yang et al., 2022).

O modelo pseudo-segunda ordem presume que o processo adsorptivo é regido majoritariamente pela quimissorção, na qual a remoção ocorre devido a interações físico-químicas entre as duas fases, já o modelo de pseudo-primeira ordem presume que a adsorção é regida majoritariamente pela fissorção (MAGESH et al., 2022). Portanto, substâncias húmicas, fármacos, corantes, conservantes, metais e outros micropoluentes presentes nos esgotos estudados podem ser adsorvidos na superfície do adsorvente por diversas interações, como por exemplo: forças hidrofóbicas, forças de Van der Waals, ou formação de complexos que podem ser atraídos quimicamente à superfície do carvão ativado (GHANI et al., 2017). Resultados similares de carvões ativados aplicados no tratamento de esgotos foram reportados por Beyan et al. (2021) e Ferraz e Yuan (2020).

A constante de velocidade de adsorção (h_0) para a o efluente industrial foi maior, sugerindo que a adsorção dos seus micropoluentes fosse mais rápida do que no esgoto doméstico. O comportamento mais lento do esgoto doméstico pode ser associado a sua composição, pois moléculas grandes e recalcitrantes ao tratamento biológico, como por exemplo os hormônios e fármacos, são moléculas alvos de

remoção por adsorção e devido as suas dimensões, apresentam uma transferência de massa mais lenta à superfície do carvão ativado (RATTIER et al., 2022; SELLAOUI et al., 2023).

Tabela 11: Parâmetros e coeficientes de determinação dos modelos cinéticos para adsorção de DQO e COT dos esgotos doméstico e industrial

Parâmetro quantificação	Modelo	Parâmetros e coeficientes													
		q_e		k_1		k_2		h_0		α		β		R^2	
		EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS
DQO	PPO	13,2	13,5	0,017	0,013	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,907	0,975
	PSO	15,3	17,02	-----	-----	$1,49 \times 10^{-3}$	$7,43 \times 10^{-4}$	0,349	0,215	-----	-----	-----	-----	0,914	0,97
	ELV	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,77	0,29	0,32	0,22	0,913	0,946
COT	PPO	6,7	3,85	0,091	0,097	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,961	0,936
	PSO	7	3,97	-----	-----	0,025	0,064	1,225	1,0087	-----	-----	-----	-----	0,98	0,936
	ELV	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	635,935	$6,115 \times 10^6$	1,86	5,881	0,977	0,915

EIS = esgoto industrial secundário; EDS = esgoto doméstico secundário; PPO = pseudo primeira ordem; PSO = pseudo segunda ordem; ELV = Elovich; q_e = quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); k_1 = constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), h_0 = velocidade inicial de adsorção ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$); k_2 = constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); α = taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$); β = constante de dessorção (g.mg^{-1}).

Fonte: Autor (2023).

Tabela 12: Resumo das métricas estatísticas da cinética de adsorção

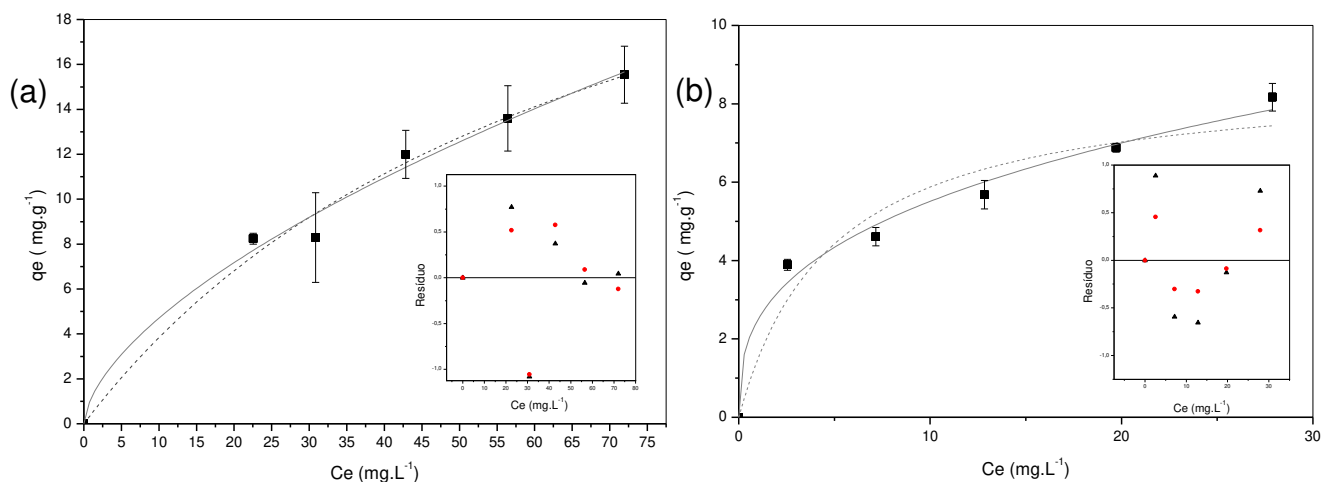
Parâmetro quantifica- ção	Modelo	MÉTRICAS ESTATÍSTICAS									
		R ²		R ² _{aju}		RMSE		EMR (%)		AIC	
		EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS
DQO	PPO	0,907	0,975	0,907	0,975	1,204	0,692	11,703	8,739	5,314	-6,888
	PSO	0,914	0,965	0,914	0,965	1,162	0,807	10,912	9,501	4,532	-3,487
	ELV	0,913	0,946	0,913	0,946	1,170	0,990	9,905	12,215	4,685	1,000
COT	PPO	0,961	0,936	0,961	0,936	0,365	0,272	4,638	5,788	-20,923	-27,459
	PSO	0,981	0,936	0,981	0,936	0,257	0,064	2,406	5,593	-28,632	-27,523
	ELV	0,977	0,915	0,977	0,915	0,277	0,271	2,536	6,757	-27,033	-24,333

EIS = esgoto industrial secundário; EDS = esgoto doméstico secundário; PPO = pseudo primeira ordem; PSO = pseudo segunda ordem; ELV = Elovich; R² = coeficiente de determinação; R²_{aju} = coeficiente de determinação ajustado; RMSE = erro quadrático médio; EMR = erro médio relativo; AIC = AKaike Information Criterion,

6.3.3. Isotermas de adsorção de DQO e COT

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais de adsorção de DQO e COT dos esgotos doméstico e industrial para avaliar a isoterma de adsorção nas temperaturas de 20 °C a 50 °C (Figura 13 e Figuras B1 a B9 em anexo). A capacidade adsortiva apresentada pelo CA na remoção de DQO e COT para o esgoto doméstico não foi influenciada pela temperatura reacional do sistema, nas temperaturas investigadas ($p > 0,05$). Por outro lado, a capacidade adsortiva de DQO e COT no esgoto industrial foi significativamente maior a 50 °C do que nas outras temperaturas ($p \leq 0,05$).

Figura 13: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário doméstico. Condições experimentais: temperatura de 20 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 2,5 g/L



Fonte: Autor (2023).

Este comportamento endotérmico observado no efluente industrial com o aumento da temperatura pode ser associado ao aumento da difusão intraparticular nos poros do adsorvente e à redução ou extinção das moléculas de H₂O ligadas ao CA por grupos polares com ligações de hidrogênio, assim aumentando a taxa e a quantidade geral de adsorção (QIAN et al., 2017; ÜNER, 2019). Os valores de dose para os efluentes doméstico (2,5 g/L) e industrial (1 g/L) foram reafirmados como as de maior capacidade adsortiva, em comparação às demais doses usadas no ensaio ($p < 0,05$).

A Tabela 13 apresenta os parâmetros e os coeficientes de determinação dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de DQO e COT para ambos os efluentes. Os dois modelos apresentaram valores de $R^2 \geq 0,8$, indicando bom ajuste dos dados experimentais. Logo, foi necessário recorrer aos gráficos de resíduos, Figura 13 e Figuras B1 a B9 em anexo e as métricas estatísticas, R^2_{ajus} , RMSE, EMR e AIC, Tabela 14, para poder inferir que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados de DQO e COT para ambos os efluentes, indicando assim adsorção em multicamadas.

Tabela 13: Parâmetros e coeficientes de determinação dos modelos de isoterma para adsorção de DQO e COT dos esgotos doméstico e industrial

Modelo	Temp., °C	Parâmetros e coeficiente de determinação											
		q_{emax}		K_L		K_F		n		1/n		R^2	
DQO													
		EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS
Langmuir	20	20,5	30,4	0,007	0,014	----	----	----	----	----	----	0,99	0,98
	25	29,7	26,4	0,005	0,015	----	----	----	----	----	----	1,00	0,98
	30	30,9	38,1	0,008	0,007	----	----	----	----	----	----	0,99	0,97
	40	31,9	43,6	0,004	0,006	----	----	----	----	----	----	0,99	0,99
	50	40,0	28,8	0,010	0,013	----	----	----	----	----	----	0,99	0,99
Freundlich	20	----	----	----	----	0,35	1,16	1,41	1,64	0,71	0,61	0,99	0,99
	25	----	----	----	----	0,25	1,10	1,25	1,69	0,80	0,59	1,00	0,99
	30	----	----	----	----	0,53	0,59	1,38	1,37	0,73	0,73	0,99	0,97
	40	----	----	----	----	0,23	0,52	1,23	1,31	0,81	0,76	0,99	0,99
	50	----	----	----	----	0,70	1,00	1,35	1,62	0,74	0,62	1,00	0,99
COT													
Langmuir	20	7,4	8,7	0,092	0,205	----	----	----	----	----	----	0,99	0,93
	25	7,7	7,9	0,098	0,207	----	----	----	----	----	----	0,97	0,99
	30	7,6	9,6	0,106	0,313	----	----	----	----	----	----	0,96	0,96
	40	7,8	6,9	0,098	2,308	----	----	----	----	----	----	0,98	0,82
	50	7,8	9,8	0,108	0,240	----	----	----	----	----	----	0,97	0,97
Freundlich	20	----	----	----	----	1,09	2,49	1,99	2,89	0,50	0,35	0,99	0,98
	25	----	----	----	----	1,15	2,52	1,99	3,27	0,50	0,31	0,99	1,00
	30	----	----	----	----	1,21	3,46	2,02	3,42	0,50	0,29	0,99	0,99
	40	----	----	----	----	1,18	3,92	1,98	4,81	0,50	0,21	0,99	0,94
	50	----	----	----	----	1,23	3,19	2,01	3,22	0,50	0,31	0,99	1,00

EIS = esgoto industrial secundário; EDS = esgoto doméstico secundário; q_{max} = quantidade máxima do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$), K_L = constante de interação adsorvato/adsorvente ($L \cdot mg^{-1}$); K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg^{1-(1/n)} \cdot g^{-1} \cdot (L/n)$); $\frac{1}{n}$ = constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

Fonte: Autor (2023).

Tabela 14: Resumo das métricas estatísticas para as isotermas de adsorção

Modelo	Temp., °C	MÉTRICAS ESTATÍSTICA									
		R ²		R ² aju		RMSE		EMR (%)		AIC	
		DQO									
		EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS	EIS	EDS
Langmuir	20	0,994	0,984	0,988	0,969	0,160	0,564	1,493	4,369	-14,008	1,119
	25	0,996	0,982	0,992	0,965	0,103	0,529	0,999	3,242	-11,772	0,348
	30	0,991	0,973	0,983	0,946	0,301	0,630	3,435	5,826	-6,405	2,450
	40	0,994	0,991	0,987	0,981	0,176	0,370	2,248	3,209	-12,815	-3,920
	50	0,992	0,992	0,985	0,984	0,382	0,364	3,755	2,691	-3,544	-4,120
Freundlich	20	0,994	0,986	0,988	0,972	0,164	0,539	2,239	4,217	-13,673	0,573
	25	0,995	0,987	0,990	0,973	0,114	0,460	1,590	2,828	-10,774	-1,317
	30	0,988	0,973	0,977	0,947	0,349	0,627	4,014	5,915	-4,632	2,401
	40	0,993	0,992	0,986	0,984	0,185	0,346	2,389	2,987	-12,226	-4,728
	50	0,999	0,995	0,998	0,989	0,441	0,300	4,528	2,178	-1,834	-6,451
		COT									
Langmuir	20	0,990	0,934	0,979	0,869	0,147	0,594	3,921	9,662	-14,987	1,750
	25	0,974	0,995	0,948	0,990	0,240	0,147	4,381	1,792	-9,129	15,024
	30	0,965	0,961	0,929	0,923	0,283	0,537	7,329	6,889	-7,128	3,780
	40	0,980	0,820	0,959	0,639	0,220	1,025	5,714	14,984	-10,173	8,299
	50	0,974	0,974	0,948	0,949	0,252	0,426	6,726	5,588	-8,549	1,476
Freundlich	20	0,990	0,984	0,980	0,968	0,143	0,292	2,793	4,85	-15,331	-6,774
	25	0,990	0,997	0,979	0,994	0,152	0,116	4,019	1,50	-14,633	17,820
	30	0,988	0,994	0,976	0,987	0,166	0,217	4,400	2,89	-13,542	-5,285
	40	0,995	0,944	0,990	0,887	0,110	0,573	2,836	9,39	-18,526	1,320
	50	0,992	0,996	0,985	0,993	0,097	0,163	3,756	1,17	-20,043	-8,137

R² = coeficiente de determinação; R²aju = coeficiente de determinação ajustado; RMSE = erro quadrático médio; EMR = erro médio relativo; AIC = AKaike Information Criterion

O modelo de Freundlich descreve com precisão as superfícies heterogêneas, supondo adsorção em multicamadas e nenhum requisito quanto a cobertura da área de superfície. Logo, subte-se que a capacidade de adsorção aumenta à medida que aumenta o valor da concentração de equilíbrio, gerando multicamadas devido às interações dos adsorvato-adsorvente (LI et al., 2021; ODA et al., 2021).

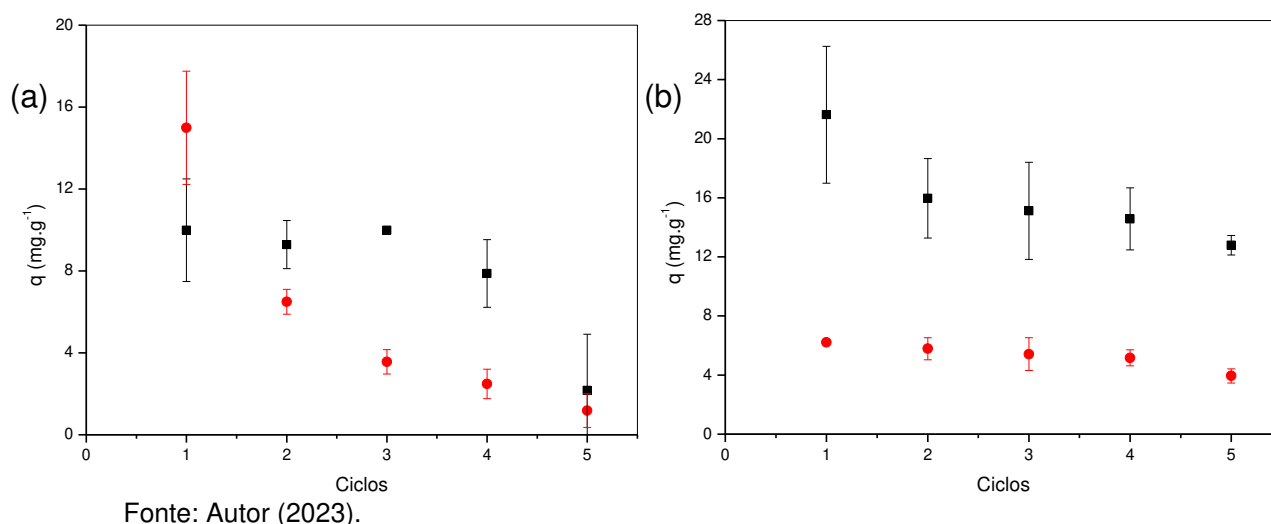
Todos os valores de n foram acima de 1, indicando que a aplicação do adsorvente para remover os micropoluentes presentes nos esgotos foi favorável (DELLE-SITE, 2001). Os valores de $1/n < 1$ indicam que as interações adsorvato-adsorvente foram fortes e que a difusão intraparticular não foi apenas uma etapa de controle da taxa adsortiva, reforçando assim os resultados cinéticos obtidos (DELLE-

SITE, 2001; ODA et al., 2021). Em estudo utilizando adsorventes a base de lodo, Li et al. (2021) e Oda et al. (2021) obtiveram isothermas similares a este trabalho.

6.3.4. Ciclos de regeneração

Os ensaios de reutilização do adsorvente no processo de remoção de DQO e COT para os esgotos secundários são apresentados na Figura 14. A capacidade adsortiva de DQO e COT para os esgotos secundário doméstico e industrial apresentaram perdas adsorptivas entre os ciclos de regeneração ($p < 0,05$).

Figura 14: Ciclos de reutilização do adsorvente para remoção de DQO (■) e COT (●) do esgoto secundário doméstico (a) e industrial (b). Condições experimentais esgoto secundário doméstico: 25 °C, 240 min, 80 rpm, 2,5 g/L CA. (Condições experimentais esgoto secundário industrial: 50 °C, 240 min, 80 rpm, 1 g/L CA)



Para o esgoto secundário doméstico, a capacidade adsorptiva de DQO do CA foi mantida até o quarto ciclo ($q_{DQO} = 7,9 \pm 1,6$ mg/g) ($p > 0,05$) mas para o COT a capacidade caiu após o primeiro ciclo ($P < 0,05$). Para o esgoto secundário industrial a capacidade adsorptiva de remoção de COT foi mantida até o segundo ciclo ($q_{COT} = 5,8 \pm 0,7$ mg/g) mas a capacidade de adsorção da DQO caiu após o primeiro ciclo. Dessa forma, os resultados sugerem que o adsorvente pode ser reutilizado até quatro ciclos para o esgoto secundário doméstico e dois ciclos para o esgoto industrial, sem perda significativa da capacidade de adsorção.

Assim, pode se inferir que a capacidade de regeneração do adsorvente depende tanto do método de quantificação de remoção da matéria orgânica quanto das características do esgoto a ser tratado. A perda precoce da capacidade adsorptiva do adsorvente no esgoto secundário industrial no segundo ciclo, pode ser associada

à deposição dos micropoluentes na superfície e interior dos poros do adsorvente e às interações químicas que ocorreram entre adsorvato e adsorvente podendo ocasionar modificações químicas do adsorvato e assim dificultar a sua remoção pelo método de lavagem com solução extratora (OKE E MOHAN, 2022; RIBEIRO et al., 2021).

6.4. Remoção de toxicidade

A caracterização dos esgotos secundários antes e após o tratamento com carvão ativado é apresentada na Tabela 15. Os valores de pH após o tratamento com carvão ativado houve significativa alteração, principalmente quando utilizado os carvões sintetizados nessa pesquisa, é possível observa uma redução do pH para ambos os esgotos secundários e isso pode ser associado a lixiviação de íons H^+ residual do processo de ativação com ácido fosfórico e conseqüentemente acarreta o aumento da condutividade elétrica (Shen et al., 2019).

Não houve diferença de remoção de DQO do efluente doméstico dentre os adsorventes ($p > 0,05$), enquanto o CI removeu significativamente mais COT ($p < 0,05$) do que os outros dois CA. Para o efluente industrial, o L450 removeu mais DQO ($p < 0,05$) e o L450 e L550 foram mais eficientes na remoção de COT do que o CI, sem diferença de eficiência ($p > 0,05$) entre si para ambos os efluentes.

Tabela 15: Caracterização dos esgotos secundários antes e após o tratamento adsorvente

Tratamentos	Parâmetros físico-químicos				Parâmetros ecotoxicológicos	
	pH	CE ($\mu S/cm$)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	CI ^{25%}	TUc
EDS						
ANTES	7,8	496	93 \pm 1,1	30 \pm 1,7	2,242	44,6
CI	8,4	507	59 \pm 2,8	13 \pm 0,8	26,39	3,79
L450	4,4	530	54 \pm 3,5	17 \pm 0,5	30,16	3,31
L550	6,5	458	56,7 \pm 4	18 \pm 0,3	>100	N/A
ESI						
ANTES	8,3	691	91 \pm 4	29 \pm 0,8	12,45	8,034
CI	8,4	709	79 \pm 1,2	24 \pm 0,2	54,15	1,85
L450	6,5	707	76 \pm 2,4	22 \pm 0,1	>100	N/A
L550	7,2	694	79 \pm 1,4	22 \pm 0,25	46,84	2,14

pH = potencial hidrogeniônico; CE = condutividade elétrica; DQO = demanda química de oxigênio; COT = carbono orgânico total; CI^{25%} = concentração de esgoto que inibi o crescimento de algas em 25%; TUc = unidade toxica crônica; CI = carvão comercial.

Fonte: Autor (2023).

A remoção mais eficiente de DQO e COT pelo L450 pode estar diretamente associada a sua porosidade, área superficial e grupamentos químicos de superfície, pois este adsorvente sofreu tratamento térmico em temperaturas mais brandas conseguindo assim adsorver e reter de forma mais eficiente os micropoluentes presentes nos esgotos como produtos químicos heterocíclicos, compostos aromáticos, ésteres de cadeia longa e hidrocarbonetos, entre outros, que são majoritariamente tóxicos (SHEN et al., 2019).

A remoção de toxicidade pelo tratamento com os carvões ativados se mostrou eficiente, reduzindo as unidades tóxicas até a níveis indetectáveis. Ambos os carvões ativados sintetizados nesta pesquisa se mostraram promissores e competitivos no tratamento de efluentes para remoção de toxicidade em relação ao CA comercial. O efluente tratado com L450 reduziu em, aproximadamente, 14 vezes as unidades tóxicas do esgoto secundário doméstico e eliminou a toxicidade do esgoto secundário industrial.

Esses resultados indicam que a remoção de DQO e COT para ambos os efluentes foram majoritariamente de compostos tóxicos recalcitrantes que permaneceram após o tratamento biológico dos esgotos.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados pode-se concluir que o lodo biológico da indústria cosmética é uma matéria-prima promissora para a obtenção de carvão ativado por meio da pirólise.

Os resultados das caracterizações dos biocarvões demonstraram que a variação da temperatura do processo de pirólise não influenciou, significativamente, as características dos materiais, ambos os CA apresentaram estrutura porosa com formação de estruturas desorganizadas e acidez da superfície devido à adição de grupos fosforados. O bio-óleo apresentou grupamentos fosforados, constituição majoritária de compostos ácidos e hidrocarbonetos e potencial de utilização como combustível.

Os resultados dos ensaios de adsorção indicaram que a melhor dose de remoção de DQO e COT para o esgoto doméstico e industrial foi de 2,5 g/L e 1 g/L, respectivamente. Os estudos cinéticos demonstraram que para o esgoto industrial o ajuste foi ao modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto para o esgoto doméstico foi ao modelo de pseudo-primeira ordem. As isotermas de adsorção de ambos os esgotos apresentaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich. O ensaio de regeneração demonstrou que o adsorvente tem potencial de ser reutilizado. A aplicação do CA do lodo cosmético para remoção de atividade biológica de esgotos demonstrou competitividade com o CA comercial, removendo unidade tóxicas a níveis indetectáveis.

Frente a esses resultados, os biocarvões apresentaram potencialidade de aplicação dentro do contexto da economia circular, possibilitando a conversão do lodo da indústria cosmética em material de valor agregado que pode ser aplicado no tratamento avançado do efluente da própria indústria para remoção de compostos recalcitrantes ao tratamento biológico.

REFERÊNCIAS

- ABIHPEC, A. brasileira da indústria de higiene pessoal perfumaria e cosméticos. (2019). *Anuário 2019*. Acessado em: 08/12/2022, Disponível em: <https://abihpec.org.br/anuario-2019/mobile/index.html#p=46>
- ABIPEC, A. brasileira da indústria de higiene pessoal perfumaria e cosméticos. (2022). *Panorama 2022*. Acessado em: 08/12/2022, Disponível em: https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2021/04/Panorama-do-Setor_Atualizado-07.12.22.pdf
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12073: (1991). Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo – MB 3410. *Rio de Janeiro*.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, & NBR 12648. (2018). Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade crônica- Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). *Rio de Janeiro*.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, & NBR NM 248. (2003). Agregados - Determinação da composição granulométrica. *Rio de Janeiro*.
- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.010>
- Almahbashi, N. M. Y., Kutty, S. R. M., Ayoub, M., Noor, A., Salihi, I. U., Al-Nini, A., Jagaba, A. H., Aldhawi, B. N. S., & Ghaleb, A. A. S. (2021). Optimization of Preparation Conditions of Sewage sludge based Activated Carbon. *Ain Shams Engineering Journal*, 12(2), 1175–1182. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.07.026>
- Ando, T., Fujimoto, Y., & Morisaki, S. (1991). Analysis of differential scanning calorimetric data for reactive chemicals. *Journal of Hazardous Materials*, 28(3), 251–280. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(91\)87079-H](https://doi.org/10.1016/0304-3894(91)87079-H)
- Andrade, A. J., Soares, R. C., De, F., Vieira, O., Magela, G., & Ramos, P. D. (n.d.). *Avaliação da Estação de Tratamento de Efluentes de uma indústria de cosméticos localizada no município de Belo Horizonte-MG* (Issue 2).
- ANVISA, & - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. (2005). Resolução RDC N° 211, de 14 de julho de 2005. Estabelece a Definição e a Classificação de

Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, conforme Anexo I e II desta Resolução e dá outras definições. *Brasília*.

- APHA. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.).
- Araújo, N. S., Souza, N. F., de Lima-Faria, J. M., Paz, A. T. S., Scalize, P. S., de Sabóia-Morais, S. M. T., Junior, H. C. R., & da Conceição, E. C. (2022). Treatment of cosmetic industry wastewater by flotation with *Moringa oleifera* Lam. and aluminum sulfate and toxicity assessment of the treated wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(1), 1199–1209. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15722-4>
- ASTM, & D2015-00. (2000). Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. *ASTM Int.* (2000).
- ASTM, & D3172-07. (2007). Standard Practice For Proximate Analysis Of Coal And Coke. *ASTM Int.* (2007).
- ASTM, & D3173-11. (2011). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. *ASTM Int.* (2011).
- ASTM, & D3174-18. (2018). Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal. *ASTM Int* (2018).
- ASTM, & D3175-17. (2017). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. *ASTM Int.* (2017).
- ASTM, & D4808-17. (2017). Standard Test Methods for Hydrogen Content of Light Distillates, Middle Distillates, Gas Oils, and Residua by Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *ASTM Int.* (2017).
- Auta, M., & Hameed, B. H. (2014). Optimized and functionalized paper sludge activated with potassium fluoride for single and binary adsorption of reactive dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 830–840. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.013>
- Azevedo, F. A., & Chasin, A. A. (2003). *BASES TOXICOLÓGICAS DA ECOTOXICOLOGIA* (Rima).
- Bandosz, T. J. (2006). *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (1st ed., Vol. 7). Elsevier.
- Beyan, S. M., Prabhu, S. V., Sissay, T. T., & Getahun, A. A. (2021). Sugarcane bagasse based activated carbon preparation and its adsorption efficacy on removal of BOD and COD from textile effluents: RSM based modeling,

- optimization and kinetic aspects. *Bioresource Technology Reports*, 14, 100664. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100664>
- Bhattacharya, A. K., Mandal, S. N., & Das, S. K. (2006). Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 123(1–2), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.012>
- Bilal, M., Mehmood, S., & Iqbal, H. M. N. (2020). The beast of beauty: Environmental and health concerns of toxic components in cosmetics. In *Cosmetics* (Vol. 7, Issue 1). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/cosmetics7010013>
- Bom, S., Jorge, J., Ribeiro, H. M., & Marto, J. (2019). A step forward on sustainability in the cosmetics industry: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 225, pp. 270–290). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.255>
- Bordoloi, N., Narzari, R., Sut, D., Saikia, R., Chutia, R. S., & Kataki, R. (2016). Characterization of bio-oil and its sub-fractions from pyrolysis of *Scenedesmus dimorphus*. *Renewable Energy*, 98, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.081>
- Borrely, S. I., Gonçalves, A. A., Oikawa, H., Duarte, C. L., & Rocha, F. R. (2004). Electron beam accelerator for detoxification of effluents. When radiation processing can enhance the acute toxicity? *Radiation Physics and Chemistry*, 71(1–2), 455–458. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.03.087>
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, & Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). (2011). *RESOLUÇÃO Nº 430*.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., & Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, 100(1), 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.009>
- Cai, L., Chen, T.-B., Gao, D., & Yu, J. (2016). Bacterial communities and their association with the bio-drying of sewage sludge. *Water Research*, 90, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.026>
- Calisto, V., Ferreira, C. I. A., Santos, S. M., Gil, M. V., Otero, M., & Esteves, V. I. (2014). Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water. *Bioresource Technology*, 166, 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.047>
- CATELAN, T. C., & MENDES, A. N. F. (2019). RODUCTION OF ACTIVATED CHARCOAL FROM THE CORN PALETTE AND LATER USE TO REMOVE THE

- METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS EFFLUENTS. *Brazilian Journal of Figura 6 Production Engineering*, 5(3), 139–154.
- CETESB, C. de T. e S. A. do E. de S. Paulo. (2016). Apêndice E Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem. . São Paulo: CETESB.
- Chen, X., Oh, W.-D., Hu, Z.-T., Sun, Y.-M., Webster, R. D., Li, S.-Z., & Lim, T.-T. (2018). Enhancing sulfacetamide degradation by peroxymonosulfate activation with N-doped graphene produced through delicately-controlled nitrogen functionalization via tweaking thermal annealing processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 243–257. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.071>
- COPAM, (Conselho Estadual de Política Ambiental), & CERH, (Conselho de Recursos Hídricos de Minas Gerais). (2008). Resolução Normativa Conjunta COPAM/CERH N° 1. *Belo Horizonte*.
- Côrtes, L. N., Druzian, S. P., Streit, A. F. M., Sant'anna Cadaval Junior, T. R., Collazzo, G. C., & Dotto, G. L. (2019). Preparation of carbonaceous materials from pyrolysis of chicken bones and its application for fuchsine adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(28), 28574–28583. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3679-2>
- Costa, C. R., Olivi, P., Botta, C. M. R., & Espindola, E. L. G. (2008). A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, 31(7), 1820–1830. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>
- Couto, J. M. S., Souza, A. de L., Carla, C. R., de Almeida, R., de Sá Salomão, A. L., & Campos, J. C. (2020). Adsorption of Bisphenol S from aqueous solution on powdered activated carbon and chronic toxicity evaluation with microcrustacean *Ceriodaphnia dubia*. *Journal of Water Process Engineering*, 37. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101490>
- Daouda, M. M. A., Akowanou, A. V. O., Mahunon, S. E. R., Adjinda, C. K., Aina, M. P., & Drogui, P. (2021). Optimal removal of diclofenac and amoxicillin by activated carbon prepared from coconut shell through response surface methodology. *South African Journal of Chemical Engineering*, 38, 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.08.004>
- de Paiva Magalhães, D., Da, A., & Filho, S. F. (2008). 355 A ECOTOXICOLOGIA COMO FERRAMENTA NO BIOMONITORAMENTO DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS A ECOTOXICOLOGIA COMO FERRAMENTA NO

- BIOMONITORAMENTO DE ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS. In *Oecol. Bras* (Vol. 12, Issue 3).
- Delle Site, A. (2001). Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30(1), 187–439. <https://doi.org/10.1063/1.1347984>
- Devi, P., & Saroha, A. K. (2017). Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 578, pp. 16–33). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220>
- Devi, R., Singh, V., & Kumar, A. (2008). COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avacado peel carbon. *Bioresource Technology*, 99(6), 1853–1860. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.039>
- Dias de MELO, E., & Honor MOUNTEER, A. (n.d.). *PANORAMA DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS E EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS* (Issue 1).
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. In *Emerging Contaminants* (Vol. 3, Issue 1, pp. 1–16). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Elias, K. D., Ejidike, I. P., Mtunzi, F. M., & Pakade, V. E. (2021). Endocrine Disruptors- (estrone and β -estradiol) removal from water by Nutshell activated carbon: Kinetic, Isotherms and Thermodynamic studies. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 3–4, 100013. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2021.100013>
- Fan, Y., Hornung, U., & Dahmen, N. (2022). Hydrothermal liquefaction of sewage sludge for biofuel application: A review on fundamentals, current challenges and strategies. *Biomass and Bioenergy*, 165, 106570. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106570>
- Fang, Z., Zhao, S., Xue, G., Wang, X., Sun, P., Yu, Y., Zhou, Z., Wang, Q., & Qian, Y. (2023). Enhanced removal of fluoroquinolone antibiotics by peroxydisulfate activated with N-doped sludge biochar: Performance, mechanism and toxicity evaluation. *Separation and Purification Technology*, 305, 122469. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122469>
- Feng, C., Xie, W., Zhang, D., Gao, X., Qiao, Y., & Xu, M. (2022). Pyrolysis of sewage sludge under conditions relevant to applied smouldering combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.202>

- Ferraz, F. M., & Yuan, Q. (2020). Performance of oat hulls activated carbon for COD and color removal from landfill leachate. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101040. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101040>
- Figueiredo, C., Lopes, H., Coser, T., Vale, A., Busato, J., Aguiar, N., Novotny, E., & Canellas, L. (2018). Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(6), 881–889. <https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1407870>
- Foks, H., Balewski, L., Gobis, K., Dabrowska-Szponar, M., & Wisniewska, K. (2012). Studies on pyrazine derivatives LII: Antibacterial and antifungal activity of nitrogen heterocyclic compounds obtained by pyrazinamidrazone usage. *Heteroatom Chemistry*, 23(1), 49–58. <https://doi.org/10.1002/hc.20751>
- Fonts, I., Azuara, M., Gea, G., & Murillo, M. B. (2009). Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1–2), 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.003>
- Fullana, A., Conesa, J. A., Font, R., & Martín-Gullón, I. (2003). Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68–69, 561–575. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00052-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00052-4)
- Gascó, G., Blanco, C. G., Guerrero, F., & Méndez Lázaro, A. M. (2005). The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1–2), 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.08.007>
- Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N. M. P., & Hultink, E. J. (2017). The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, 143, 757–768. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>
- Ghani, Z. A., Yusoff, M. S., Zaman, N. Q., Zamri, M. F. M. A., & Andas, J. (2017). Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management*, 62, 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.026>
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2019). Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H₂O₂/Fe²⁺/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 651, 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.125>

- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2020). Efficient treatment for textile wastewater through sequential electrocoagulation, electrochemical oxidation and adsorption processes: Optimization and toxicity assessment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114578>
- Gómez-Pacheco, C. v., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., & López-Peñalver, J. J. (2012). Optimization of the preparation process of biological sludge adsorbents for application in water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.067>
- Gul, E., al Bkour Alrawashdeh, K., Masek, O., Skreiberg, Ø., Corona, A., Zampilli, M., Wang, L., Samaras, P., Yang, Q., Zhou, H., Bartocci, P., & Fantozzi, F. (2021). Production and use of biochar from lignin and lignin-rich residues (such as digestate and olive stones) for wastewater treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105263. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105263>
- Guo, S., Xiong, X., Che, D., Liu, H., & Sun, B. (2021). Effects of sludge pyrolysis temperature and atmosphere on characteristics of biochar and gaseous products. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38(1), 55–63. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0685-0>
- Haghighat, M., Majidian, N., Hallajisani, A., & samipourgiri, M. (2020). Production of bio-oil from sewage sludge: A review on the thermal and catalytic conversion by pyrolysis. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 42, 100870. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100870>
- Hu, M., Hu, H., Ye, Z., Tan, S., Yin, K., Chen, Z., Guo, D., Rong, H., Wang, J., Pan, Z., & Hu, Z.-T. (2022). A review on turning sewage sludge to value-added energy and materials via thermochemical conversion towards carbon neutrality. *Journal of Cleaner Production*, 379, 134657. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134657>
- Huang, X., Cao, J.-P., Shi, P., Zhao, X.-Y., Feng, X.-B., Zhao, Y.-P., Fan, X., Wei, X.-Y., & Takarada, T. (2014). Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 353–362. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.003>
- Isidorov, V. A., Brzozowska, M., Czyzewska, U., & Glinka, L. (2008). Gas chromatographic investigation of phenylpropenoid glycerides from aspen

- (*Populus tremula* L.) buds. *Journal of Chromatography A*, 1198–1199(1–2), 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.038>
- Jaguaribe, E. F., Medeiros, L. L., Barreto, M. C. S., & Araujo, L. P. (2005). The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 41–47. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322005000100005>
- Jain, A. K., Gupta, V. K., Bhatnagar, A., & Suhas. (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 101(1), 31–42. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00146-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00146-8)
- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474. (1991). *Test methods for activated carbon*.
- Jin, J., Li, Y., Zhang, J., Wu, S., Cao, Y., Liang, P., Zhang, J., Wong, M. H., Wang, M., Shan, S., & Christie, P. (2016). Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.050>
- Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almås, Å., & Singh, B. R. (2017). Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research*, 156, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.010>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. (2016). Effect of the Heating Rate on the Thermochemical Behavior and Biofuel Properties of Sewage Sludge Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 30(3), 1564–1570. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02232>
- Kante, K., Qiu, J., Zhao, Z., Cheng, Y., & Bandosz, T. J. (2008). Development of surface porosity and catalytic activity in metal sludge/waste oil derived adsorbents: Effect of heat treatment. *Chemical Engineering Journal*, 138(1–3), 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.010>
- Keller, R., Passamani-Franca, R. F., Passamani, F., Vaz, L., Cassini, S. T., Sherrer, N., Rubim, K., Sant’Ana, T. D., & Gonçalves, R. F. (2004). Pathogen removal efficiency from UASB + BF effluent using conventional and UV post-treatment systems. *Water Science and Technology*, 50(1), 1–6. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0002>

- Khan, S. U., Islam, D. T., Farooqi, I. H., Ayub, S., & Basheer, F. (2019). Hexavalent chromium removal in an electrocoagulation column reactor: Process optimization using CCD, adsorption kinetics and pH modulated sludge formation. *Process Safety and Environmental Protection*, *122*, 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.024>
- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, *109*, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Li, M., Tang, Y., Ren, N., Zhang, Z., & Cao, Y. (2018). Effect of mineral constituents on temperature-dependent structural characterization of carbon fractions in sewage sludge-derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, *172*, 3342–3350. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.090>
- Li, W., Han, Z., & Sun, D. (2021). Preparation of sludge-based activated carbon for adsorption of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide during sludge aerobic composting. *Chemosphere*, *279*, 130924. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130924>
- Li, W.-H., Yue, Q.-Y., Gao, B.-Y., Wang, X.-J., Qi, Y.-F., Zhao, Y.-Q., & Li, Y.-J. (2011). Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination*, *278*(1–3), 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.020>
- Li, Y. S., Liu, C. C., & Chiou, C. S. (2004). Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, *273*(1), 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.051>
- Li, Z., Hanafy, H., Zhang, L., Sellaoui, L., Schadeck Netto, M., Oliveira, M. L. S., Seliem, M. K., Luiz Dotto, G., Bonilla-Petriciolet, A., & Li, Q. (2020). Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chemical Engineering Journal*, *388*, 124263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124263>
- Liang, L., Wang, Y., Li, N., Yan, B., Chen, G., & Hou, L. (2022). Breaking rate-limiting steps in a red mud-sewage sludge carbon catalyst activated peroxymonosulfate system: Effect of pyrolysis temperature. *Separation and Purification Technology*, *299*, 121805. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121805>

- Lima, J. P. P., Melo, E. D., & Aguiar, A. (2022). Characteristics and ways of treating cosmetic wastewater generated by Brazilian industries: A review. In *Process Safety and Environmental Protection* (Vol. 168, pp. 601–612). Institution of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.031>
- Liu, Y., Ran, C., Siyal, A. A., Song, Y., Jiang, Z., Dai, J., Chtaeva, P., Fu, J., Ao, W., Deng, Z., & Zhang, T. (2020). Comparative study for fluidized bed pyrolysis of textile dyeing sludge and municipal sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 396, 122619. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122619>
- Liu, Y., Zhou, S., Liu, R., Chen, M., Xu, J., Liao, M., Tu, W., & Tang, P. (2022). Utilization of waste sludge: Activation/modification methods and adsorption applications of sludge-based activated carbon. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 49). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103111>
- Liu, Z., Hughes, M., Tong, Y., Zhou, J., Kreutter, W., Lopez, H. C., Singer, S., Zitomer, D., & McNamara, P. (2022). Paper mill sludge biochar to enhance energy recovery from pyrolysis: A comprehensive evaluation and comparison. *Energy*, 239. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121925>
- Lukman Abidemi, B., Adekunle James, O., Temitope Oluwatosin, A., Joshua Akinropo, O., Daniel Oraeloka, U., & Eytayo Racheal, A. (2018). Treatment Technologies for Wastewater from Cosmetic Industry-A Review. *International Journal of Chemical and Biomolecular Science*, 4(4), 69–80. <http://www.aiscience.org/journal/ijcbs><http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>
- Lv, M., Li, D., Zhang, Z., Logan, B. E., Liu, G., Sun, M., Dai, C., & Feng, Y. (2021). Unveiling the correlation of Fe₃O₄ fractions upon the adsorption behavior of sulfamethoxazole on magnetic activated carbon. *Science of The Total Environment*, 757, 143717. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143717>
- Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2004). Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, 42(7), 1367–1370. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.013>
- Magesh, N., Renita, A. A., Siva, R., Harirajan, N., & Santhosh, A. (2022). Adsorption behavior of fluoroquinolone(ciprofloxacin) using zinc oxide impregnated activated carbon prepared from jack fruit peel: Kinetics and isotherm studies. *Chemosphere*, 290, 133227. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133227>

- Mahapatra, K., Ramteke, D. S., & Paliwal, L. J. (2012). Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *95*, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.009>
- Mandal, S., Calderon, J., Marpu, S. B., Omary, M. A., & Shi, S. Q. (2021). Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, *243*, 103869. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103869>
- Melo, E. D. de, Mounteer, A. H., Leão, L. H. de S., Bahia, R. C. B., & Campos, I. M. F. (2013). Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, *244–245*, 329–334. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.051>
- Méndez, A., Álvarez, M. L., Fidalgo, J. M., Di Stasi, C., Manyà, J. J., & Gascó, G. (2022). Biomass-derived activated carbon as catalyst in the leaching of metals from a copper sulfide concentrate. *Minerals Engineering*, *183*, 107594. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107594>
- Méndez, A., Fidalgo, J. M., Guerrero, F., & Gascó, G. (2009). Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *86*(1), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.04.004>
- Mohamad Nor, N., Lau, L. C., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 1, Issue 4, pp. 658–666). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 137, Issue 2, pp. 762–811). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
- Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., & Rodriguez, J. J. (2012). Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, *90*(11), 1807–1814. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.03.018>
- Mopoung, S., Moonsri, P., Palas, W., & Khumpai, S. (2015). Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation

- for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution. *The Scientific World Journal*, 2015, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2015/415961>
- Morais, N. W. S., & Santos, A. B. dos. (2019). Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reuso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. *Revista DAE*, 67(215), 40–55. <https://doi.org/10.4322/dae.2019.004>
- Naqvi, S. R., Tariq, R., Hameed, Z., Ali, I., Naqvi, M., Chen, W.-H., Ceylan, S., Rashid, H., Ahmad, J., Taqvi, S. A., & Shahbaz, M. (2019). Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method. *Renewable Energy*, 131, 854–860. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.094>
- Nascimento, I. A., Sousa, E. C. P. M. de, & Nipper, M. (2002). *Métodos em ecotoxicologia Marinha: aplicações no Brasil*. Artes Gráficas e Indústria.
- Nunthaprechachan, T., Pengpanich, S., & Hunsom, M. (2013). Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 228, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.067>
- Oda, T. Y. R., Rezende, A. A. P., Sousa, R. de C. S., Silva, C. M., & Pereira, A. C. (2021). Pulp mill sludge-derived carbon activated with an alternative source of chemicals and its application in wastewater treatment – An approach for byproducts valorization. *Journal of Environmental Management*, 298. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113477>
- Oke, N., & Mohan, S. (2022). Development of nanoporous textile sludge based adsorbent for the dye removal from industrial textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126864>
- Onay, O. (2007). Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well-swept fixed bed reactor. *Fuel*, 86(10–11), 1452–1460. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.017>
- Orlandi, G., Cavasotto, J., Machado, F. R. S., Colpani, G. L., Magro, J. D., Dalcanton, F., Mello, J. M. M., & Fiori, M. A. (2017). An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. *Chemosphere*, 169, 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.071>
- Ouyang, D., Chen, Y., Yan, J., Qian, L., Han, L., & Chen, M. (2019). Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: Important role of biochar defect structures. *Chemical Engineering Journal*, 370, 614–624. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.235>

- Patidar, R., & Srivastava, V. C. (2022). Ultrasound-assisted electrochemical treatment of cosmetic industry wastewater: Mechanistic and detoxification analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126842>
- Pauletto, P. S., Gonçalves, J. O., Pinto, L. A. A., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2020). Single and competitive dye adsorption onto chitosan-based hybrid hydrogels using artificial neural network modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 560, 722–729. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.106>
- Pohlmann, J., Lampe, T., Shimada, M., Nell, P. G., Pernerstorfer, J., Svenstrup, N., Brunner, N. A., Schiffer, G., & Freiberg, C. (2005). Pyrrolidinedione derivatives as antibacterial agents with a novel mode of action. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15(4), 1189–1192. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.12.002>
- Pokorna, E., Postelmans, N., Jenicek, P., Schreurs, S., Carleer, R., & Yperman, J. (2009). Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel*, 88(8), 1344–1350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.020>
- Pompêo, M., Carlos, V. M., & Doval, J. C. L. (2022). *Aspectos da ecotoxicidade em ambientes aquáticos*. Universidade de São Paulo.
- Pophali, A., Lee, K.-M., Zhang, L., Chuang, Y.-C., Ehm, L., Cuiffo, M. A., Halada, G. P., Rafailovich, M., Verma, N., & Kim, T. (2019). First synthesis of poly(furfuryl) alcohol precursor-based porous carbon beads as an efficient adsorbent for volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 373, 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.029>
- Priyan V, V., Kumar, N., & Narayanasamy, S. (2022). Toxicological assessment and adsorptive removal of lead (Pb) and Congo red (CR) from water by synthesized iron oxide/activated carbon (Fe₃O₄/AC) nanocomposite. *Chemosphere*, 294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133758>
- Puyol, D., Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., Sanz, J. L., & Rodriguez, J. J. (2011). Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 1059–1065. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.014>
- Qi, Y., Yue, Q., Han, S., Yue, M., Gao, B., Yu, H., & Shao, T. (2010). Preparation and mechanism of ultra-lightweight ceramics produced from sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.001>

- Qian, J., Shen, M., Wang, P., Wang, C., Li, K., Liu, J., Lu, B., & Tian, X. (2017). Perfluorooctane sulfonate adsorption on powder activated carbon: Effect of phosphate (P) competition, pH, and temperature. *Chemosphere*, *182*, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.033>
- Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F., & Mustafa, A. (2007). A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. In *Polymer Degradation and Stability* (Vol. 92, Issue 8, pp. 1421–1432). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
- Rajahmundry, G. K., Garlapati, C., Kumar, P. S., Alwi, R. S., & Vo, D.-V. N. (2021). Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*, *276*, 130176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130176>
- Ramos, P. H., Guerreiro, M. C., Resende, E. C. de, & Gonçalves, M. (2009). Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova*, *32*(5), 1139–1143. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500011>
- Ramya, V., Murugan, D., Lajapathirai, C., Saravanan, P., & Sivasamy, A. (2019). Removal of toxic pollutants using tannery sludge derived mesoporous activated carbon: Experimental and modelling studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.043>
- Ran, C., Liu, Y., Siddiqui, A. R., Siyal, A. A., Mao, X., Kang, Q., Fu, J., Ao, W., & Dai, J. (2019). Pyrolysis of textile dyeing sludge in fluidized bed: Analysis of products, and migration and distribution of heavy metals. *Journal of Cleaner Production*, *241*, 118308. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118308>
- Rattier, M., Jimenez, J. A., Miller, M. W., Dhanasekar, A., Willis, J., Keller, J., & Batstone, D. (2022). Long-term comparison of pilot UASB and AnMBR systems treating domestic sewage at ambient temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(6), 108489. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108489>
- REGALBUTO, J. R., & ROBLES, J. O. (2004). *The engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)*. University of Illinois at Chicago.
- Ribas, M. C., Adebayo, M. A., Prola, L. D. T., Lima, E. C., Cataluña, R., Feris, L. A., Puchana-Rosero, M. J., Machado, F. M., Pavan, F. A., & Calvete, T. (2014). Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions.

- Chemical Engineering Journal*, 248, 315–326.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.054>
- Ribeiro, M. R., De Moraes Guimarães, Y., Silva, I. F., Almeida, C. A., Silva, M. S. V., Nascimento, M. A., Da Silva, U. P., Varejão, E. V., Dos Santos Renato, N., Teixeira, A. P. D. C., & Lopes, R. P. (2021). Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105367>
- Riegel, I. C., & Staudt, D. (2012). Identification of environmental aspects associated to the production of perfumery packaging-contribution to sustainable projects. In *Doriana Daroit 3 Gest. Prod.*
- Rocha, D. N., Barbosa, E. G., Renato, N. dos S., Varejão, E. V. V., Silva, U. P. da, Araujo, M. E. V. de, & Martins, M. A. (2020). Improving biofuel production by thermochemical conversion of defatted *Scenedesmus obliquus* biomass. *Journal of Cleaner Production*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124090>
- Rodrigues, L. S., Silva, I. J. da, Zocrato, M. C. de O., Papa, D. N., Sperling, M. v., & Oliveira, P. R. de. (2010). Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas residuárias de suinocultura. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14(1), 94–100. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662010000100013>
- Romano, A. L., Ferreira, L. M. D. F., & Caeiro, S. S. F. S. (2021). Modelling sustainability risk in the Brazilian cosmetics industry. *Sustainability (Switzerland)*, 13(24). <https://doi.org/10.3390/su132413771>
- Ros, A., Lillo-Ródenas, M. A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J., & Linares-Solano, A. (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, 65(1), 132–140.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.017>
- Samolada, M. C., & Zabaniotou, A. A. (2014). Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste Management*, 34(2), 411–420.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.11.003>
- Santos, D. C. dos, Adebayo, M. A., Lima, E. C., Pereira, S. F. P., Cataluña, R., Saucier, C., Thue, P. S., & Machado, F. M. (2015). Application of Carbon Composite Adsorbents Prepared from Coffee Waste and Clay for the Removal of Reactive

- Dyes from Aqueous Solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.
<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150053>
- Santos, M. T., & Lopes, P. A. (2022). Sludge recovery from industrial wastewater treatment. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 29.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100803>
- Scheibe, A. S., de Araujo, I. P., Janssen, L., de Campos, T. A., Martins, V. de P., Vasques Mendonça, A. R., Borges Valle, J. A., Siqueira Curto Valle, R. de C., Guelli Ulson de Souza, S. M. A., & Ulson de Souza, A. A. (2022). Products from pyrolysis textile sludge as a potential antibacterial and alternative source of fuel oil. *Cleaner Engineering and Technology*, 6, 100408.
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100408>
- Sellaoui, L., Gómez-Avilés, A., Dhaouadi, F., Bedia, J., Bonilla-Petriciolet, A., Rtimi, S., & Belver, C. (2023). Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139399.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139399>
- Setter, C., Silva, F. T. M., Assis, M. R., Ataíde, C. H., Trugilho, P. F., & Oliveira, T. J. P. (2020). Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. *Fuel*, 261, 116420. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420>
- Shackley, S., Hammond, J., Gaunt, J., & Ibarrola, R. (2011). The feasibility and costs of biochar deployment in the UK. In *Carbon Management* (Vol. 2, Issue 3, pp. 335–356). <https://doi.org/10.4155/cmt.11.22>
- Shamsuddin, M. S., Yusoff, N. R. N., & Sulaiman, M. A. (2016). Synthesis and Characterization of Activated Carbon Produced from Kenaf Core Fiber Using H₃PO₄ Activation. *Procedia Chemistry*, 19, 558–565.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.053>
- Shen, J., Wu, Y., Yang, Y., Zhou, Q., Liu, X., Wei, T., Yu, X., Yu, Y., Li, H., & Fang, T. (2022). Dyeing sludge carbons activated by alkali-etching for outperformed 4-chlorophenol degradation in electro-Fenton process. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103103. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103103>
- Shen, L., Wang, W., Li, T., Cui, Y., Wang, B., Yu, G., Wang, X., Wei, D., Xiao, J., & Deng, S. (2019). Powdered activated coke for COD removal in the advanced treatment of mixed chemical wastewaters and regeneration by Fenton oxidation.

- Chemical Engineering Journal*, 371, 631–638.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.086>
- Silva, I. C., Medeiros, D. L., Lucena, D. V., de Rocha, C. O., & Gadelha, A. J. F. (2019). Caracterização, tratamento e utilização do carvão ativado para adequação de parâmetros físico-químicos de efluentes oleosos através da adsorção em banho finito. *Principia*, 45, 1–9.
- Silva, T. L., Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Leandro, P. K. T., Bedin, K. C., Beltrame, K. K., Cazetta, A. L., & Almeida, V. C. (2016). Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. *Chemical Engineering Journal*, 303, 467–476.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.009>
- Silvestri, C., Silvestri, L., Forcina, A., di Bona, G., & Falcone, D. (2021). Green chemistry contribution towards more equitable global sustainability and greater circular economy: A systematic literature review. *Journal of Cleaner Production*, 294. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126137>
- Stamatov, V., Honnery, D., & Soria, J. (2006). Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous Australian species. *Renewable Energy*, 31(13), 2108–2121. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.004>
- Streit, A. F. M., Collazzo, G. C., Druzian, S. P., Verdi, R. S., Foletto, E. L., Oliveira, L. F. S., & Dotto, G. L. (2021). Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. *Chemosphere*, 262, 128322.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128322>
- Streit, A. F. M., Côrtes, L. N., Druzian, S. P., Godinho, M., Collazzo, G. C., Perondi, D., & Dotto, G. L. (2019). Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, 660, 277–287.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.027>
- Sun, B., Huo, J., Liu, H., Che, D., & Guo, S. (2023). Elucidation of synergistic effects in straw/sludge co-pyrolysis through gaseous product monitoring and biochar analysis. *Journal of the Energy Institute*, 106, 101151.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.11.011>
- Sych, N. V., Trofymenko, S. I., Poddubnaya, O. I., Tsyba, M. M., Sapsay, V. I., Klymchuk, D. O., & Puziy, A. M. (2012). Porous structure and surface chemistry

- of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied Surface Science*, 261, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084>
- Syed-Hassan, S. S. A., Wang, Y., Hu, S., Su, S., & Xiang, J. (2017). Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 888–913. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>
- Tang, Y., Zhao, Y., Lin, T., Li, Y., Zhou, R., & Peng, Y. (2019). Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H₃PO₄- modified corn stalks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103398. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103398>
- Teng, H., & Lin, H. (1998). Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation. *AIChE Journal*, 44(5), 1170–1177. <https://doi.org/10.1002/aic.690440514>
- Üner, O. (2019). Hydrogen storage capacity and methylene blue adsorption performance of activated carbon produced from *Arundo donax*. *Materials Chemistry and Physics*, 237, 121858. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121858>
- USEPA. (2002). *Short-Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms* (4th ed.). Office of Water (4303T), United States Environmental Protection Agency.
- Wajima, T., & Munakata, K. (2011). Material conversion from paper sludge ash in NaOH solution to synthesize adsorbent for removal of Pb²⁺, NH₄⁺ and PO₄³⁻ from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 23(5), 718–724. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60467-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60467-6)
- Wang, J., Liu, T.-L., Huang, Q.-X., Ma, Z.-Y., Chi, Y., & Yan, J.-H. (2017). Production and characterization of high quality activated carbon from oily sludge. *Fuel Processing Technology*, 162, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.017>
- Wang, L., Li, J., Chen, Y., Yang, H., Shao, J., Zhang, X., Yu, H., & Chen, H. (2019). Investigation of the pyrolysis characteristics of guaiacol lignin using combined Py-GC × GC/TOF-MS and in-situ FTIR. *Fuel*, 251, 496–505. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.061>
- Wang, Q., Shaheen, S. M., Jiang, Y., Li, R., Slaný, M., Abdelrahman, H., Kwon, E., Bolan, N., Rinklebe, J., & Zhang, Z. (2021). Fe/Mn- and P-modified drinking water treatment residuals reduced Cu and Pb phytoavailability and uptake in a mining

- soil. *Journal of Hazardous Materials*, 403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123628>
- Wang, Q., Wei, W., Gong, Y., Yu, Q., Li, Q., Sun, J., & Yuan, Z. (2017). Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants: State of the art. In *Science of the Total Environment* (Vols. 587–588, pp. 510–521). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.203>
- Wilk, M. (2016). A novel method of sewage sludge pre-treatment - HTC. *E3S Web of Conferences*, 10, 00103. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000103>
- Wong, S., Yac'cob, N. A. N., Ngadi, N., Hassan, O., & Inuwa, I. M. (2018). From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(4), 870–878. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.015>
- Wu, K., Luo, B., Wu, H., Chen, M., Wang, Y., Ge, Z., Chu, S., Liu, Q., & Zhang, H. (2022). Enhancement of the production of chemicals and liquid fuels from grass biowaste via NaOH-Fenton pretreatment coupled with fast pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 251. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114954>
- Wu, L., Zhang, X., Liu, D., Peng, H., & Long, T. (2014). Activated Carbons Derived from Livestock Sewage Sludge and their Absorption Ability for the Livestock Sewage. *IERI Procedia*, 9, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.ieri.2014.09.037>
- Wu, Q., Zhang, Y., Cui, M. hua, Liu, H., Liu, H., Zheng, Z., Zheng, W., Zhang, C., & Wen, D. (2022). Pyrolyzing pharmaceutical sludge to biochar as an efficient adsorbent for deep removal of fluoroquinolone antibiotics from pharmaceutical wastewater: Performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127798>
- Xiang, W., Zhang, X., Chen, K., Fang, J., He, F., Hu, X., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., & Gao, B. (2020). Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs). *Chemical Engineering Journal*, 385, 123842. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123842>
- Xu, G., Yang, X., & Spinosa, L. (2015). Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 151, pp. 221–232). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.001>

- Xu, S., Deng, W., Hu, M., Chen, G., Zhou, P., Li, F., & Su, Y. (2022). Preparation of activated sludge char through microwave-assisted one-step pyrolysis and activation for gaseous H₂S removal. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, *181*, 109175. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109175>
- Yang, B., Liu, Y., Liang, Q., Chen, M., Ma, L., Li, L., Liu, Q., Tu, W., Lan, D., & Chen, Y. (2019). Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage co-pyrolysis from sludge and coconut shell. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *170*, 722–731. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.130>
- Yang, T., Wang, S., Benetti, D., Wang, K., Sun, Y., Ji, H., Qian, T., Yan, C., & Rosei, F. (2022). Efficient solar domestic and industrial sewage purification via polymer wastewater collector. *Chemical Engineering Journal*, *428*, 131199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131199>
- Yang, Y., Brammer, J. G., Samanya, J., Hossain, A. K., & Hornung, A. (2013). Investigation into the performance and emissions of a stationary diesel engine fuelled by sewage sludge intermediate pyrolysis oil and biodiesel blends. *Energy*, *62*, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.09.058>
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. In *Science of the Total Environment* (Vols. 596–597, pp. 303–320). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Yilmaz, A. E., Boncukcuoglu, R., Kocakerim, M., & Karakas, I. H. (2011). Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. *Desalination*, *277*(1–3), 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.018>
- Yin, R., Guo, W., Wang, H., Du, J., Wu, Q., Chang, J.-S., & Ren, N. (2019). Singlet oxygen-dominated peroxydisulfate activation by sludge-derived biochar for sulfamethoxazole degradation through a nonradical oxidation pathway: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, *357*, 589–599. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.184>
- Yorgun, S., Vural, N., & Demiral, H. (2009). Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, *122*(1–3), 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.032>

- You, X., Misra, M., Gregori, S., & Mohanty, A. K. (2018). Preparation of an Electric Double Layer Capacitor (EDLC) Using *Miscanthus* -Derived Biocarbon. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 318–324. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02563>
- ZAGATTO, P. A., & BERTOLETTI, E. (2006). *Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações*. Rima.
- Zhang, B., Xiong, S., Xiao, B., Yu, D., & Jia, X. (2011). Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.100>
- Zhou, Y., Li, W., Qi, W., Chen, S., Tan, Q., Wei, Z., Gong, L., Chen, J., & Zhou, W. (2021). The comprehensive evaluation model and optimization selection of activated carbon in the O3-BAC treatment process. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101931. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101931>
- Zhou, Y., Liu, Y., Jiang, W., Shao, L., Zhang, L., & Feng, L. (2019). Effects of pyrolysis temperature and addition proportions of corncob on the distribution of products and potential energy recovery during the preparation of sludge activated carbon. *Chemosphere*, 221, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.026>
- Zou, J., Dai, Y., Wang, X., Ren, Z., Tian, C., Pan, K., Li, S., Abuobeidah, M., & Fu, H. (2013). Structure and adsorption properties of sewage sludge-derived carbon with removal of inorganic impurities and high porosity. *Bioresource Technology*, 142, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.064>

APÊNDICE A - Resultados da análise cromatográfica do bio-óleo

Tabela A1: CG/MS da fração orgânica do BO450

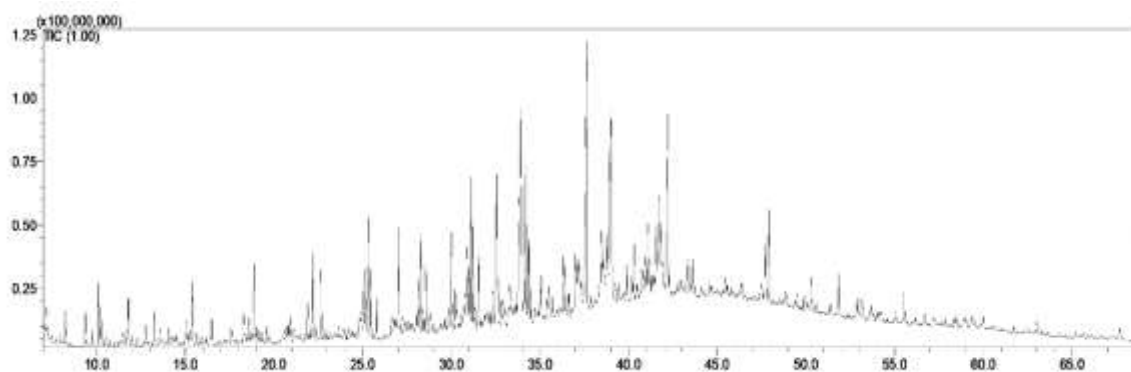
Compostos	Porcentagem relativa
hidrocarbonetos	23,89
2-metilddecano	0.12
Undecano	0.30
2-metilundecano	0.09
(Z)-dodec-4-eno	0.11
(E)-doced-3-eno	0.05
Tridecano	0.61
2-metildodecano	0.17
(Z)-tetradec-3-eno	0.22
Hexadecano	0.77
(E)-tridec-6-eno	0.14
2-metiltridecano	0.16
(Z)-tetradec-7-eno	0.11
(E)-tetradec-5-eno	0.08
(Z)-tetradec-3-eno	0.32
(E)-tetradec-3-eno	0.15
Tetradecano	1.02
(E)-tetradec-7-eno	0.15
cis-2-metiloctadec-7eno	0.17
hexaxadec-1-ene	0.54
Pentadecano	1.15
Pentadec-1-eno	0.16
1,1,2-trimetilcicloundecano	0.11
2-metilpentadecano	0.11
(Z)-hexadec-1-eno	0.93
(Z)-hexadec-3-eno	0.44
Hexadecano	1.71
(E)-eicosa-5-eno	0.75
(Z)-octadeca-3-eno	0.42
2-metilexadecano	0.07
dodecilbenzene	0.25
Octadecano	1.21
(E)-eicosa-3-eno	0.34
(E)-octadeca-3-eno	0.17
(9E)-lcosa-9-eno	0.62
(E)-eneicosa-10-eno	1.33

(E)-octadeca-7-eno	0.58
Nonactadecano	2.23
1-Docosene	1.09
2,6,10,14-tetrametilexadecano	0.35
Ciclotetracosano	0.16
2-metiltetracosano	0.61
Heneicosano	1.27
Nonadeca-1-eno	0.77
Docosano	0.92
Tetracosano	0.15
Hexacosano	0.20
Colest-4-eno	0.07
colest-2-eno	0.18
Octacosano	0.15
Heneicosano	0.11
<hr/> Compostos fenólicos	<hr/> 2,08
2-metifenol	0.34
3-metifenol	0.17
4-metifenol	0.70
2-Etilfenol	0.12
2,3-Dimetilfenol	0.19
3-etilfenol	0.33
4-isopropilfenol	0.11
1,2-Benzenodiol	0.12
<hr/> álcoois	<hr/> 1,31
Nerolidol	0.50
Hexadecan-1ol	0.10
octadecanol	0.29
Heneicosan-1-ol	0.42
<hr/> ácidos	<hr/> 23,89
ácido decanóico	0.41
ácido dec-3-enóico	0.79
ácido undecanóico	0.10
ácido dodecanóico	1.45
ácido tridecanóico	0.22
ácido tetradecanóico	2.29
ácido pentadecanóico	2.15
ácido palmiteládico	0.96
ácido hexadecanóico	6.64
ácido heptadecanóico	0.20

ácido cis-10-Heptadecenóico	0.62
ácido oleico	1.11
ácido trans-9-Octadecenóico	2.15
ácido trans-13-Octadecenóico	0.96
ácido octadecanóico	2.97
ácido 11-Metiloctadeca-12-enóico	0.23
ácido nonadecanóico	0.18
ácido eicosanóico	0.16
ácido docosanóico	0.30
<hr/>	
aldeídos	0,48
<hr/>	
7-metoxi-3,7-dimeiloctanal	0.18
Tetradecanal	0.16
2-metilundecanal	0.14
<hr/>	
ésteres	1,8
<hr/>	
gamma-heptilbutirolactona	0.27
acetato de 2-hexildodecila	0.40
gamma-Dodecalactona	0.30
Eicosanoato de metila	0.17
acetato de octadecila	0.37
Hexadecanoato de hexadecila	0.15
Hexanonato de octadecila	0.14
<hr/>	
Compostos nitrogenados	11,35
<hr/>	
N-[2-Hidroxietil]succinimida	0.62
Tetradecanonitrila	0.68
dodecanonitrila	6.57
eicosanonitrila	0.46
N,N-dimetiloctadecanamina	0.82
Nonadecanonitrila	1.97
(Z)-docosa-13-enamida	0.23

Fonte: Autor (2023).

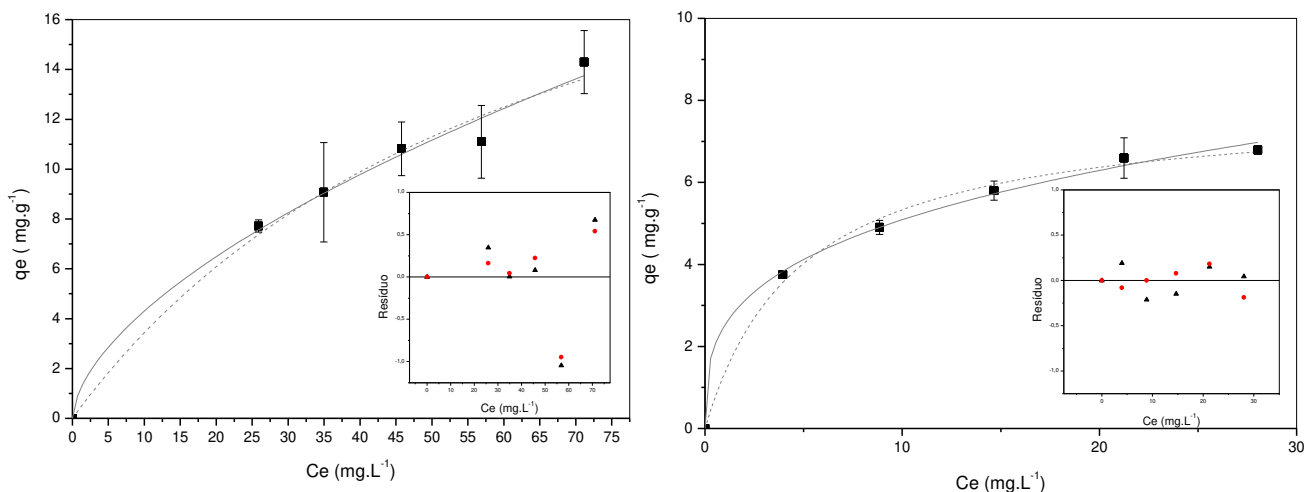
Figura A1 Cromatograma do BO450



Fonte: Autor (2023).

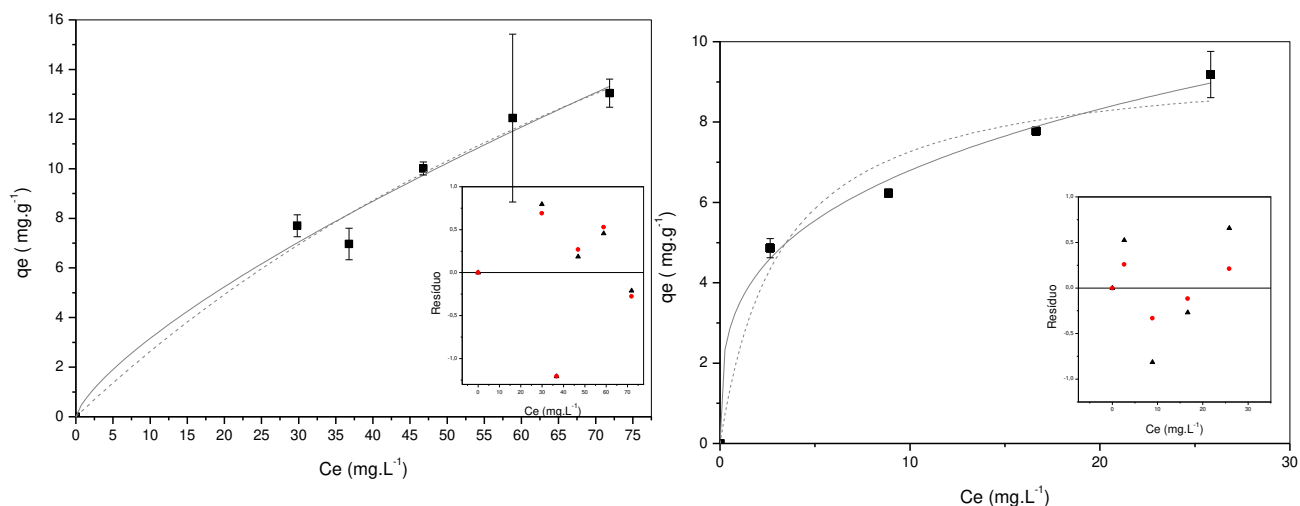
APÊNDICE B – Isotermas de adsorção de DQO e COT em diferentes temperaturas

Figura B1: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário doméstico. Condições experimentais: temperatura de 25 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 2,5 g/L.



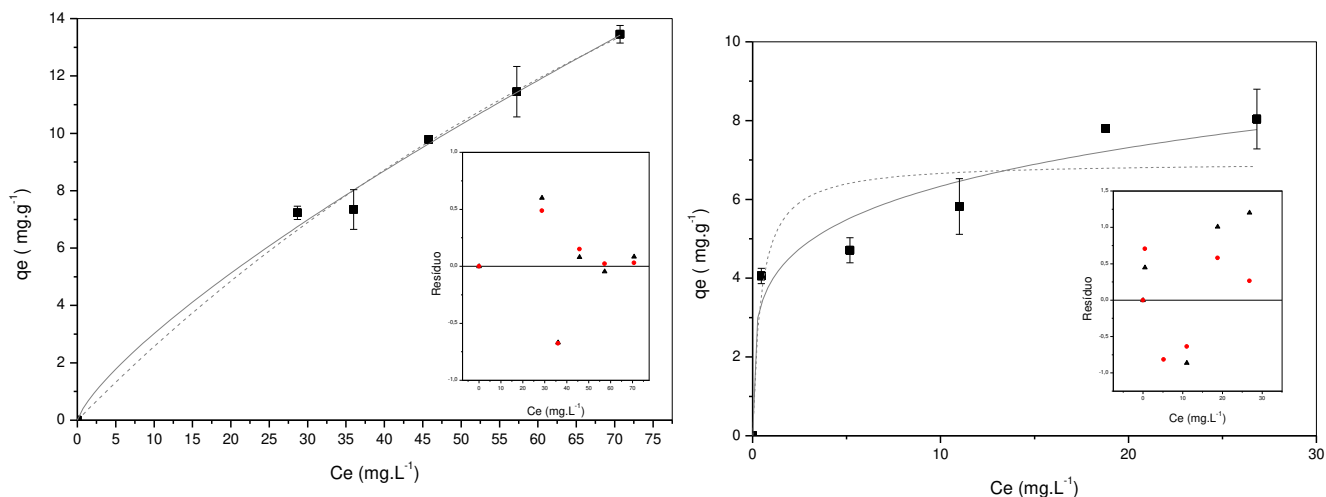
Fonte: Autor (2023).

Figura B2: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário doméstico. Condições experimentais: temperatura de 30 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 2,5 g/L.



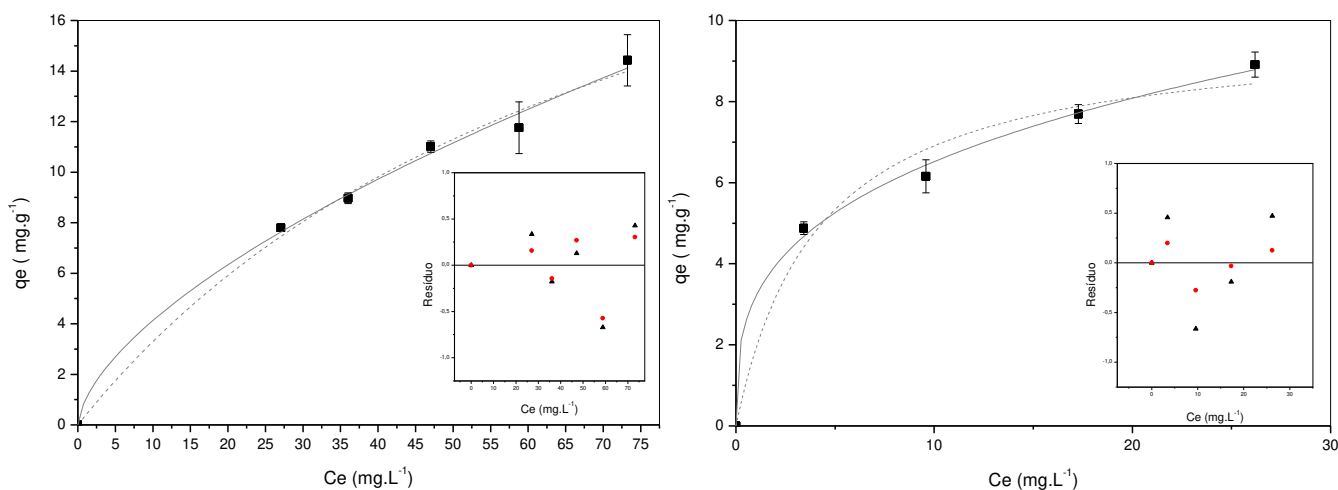
Fonte: Autor (2023).

Figura B3: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário doméstico. Condições experimentais: temperatura de 40 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 2,5 g/L.



Fonte: Autor (2023).

Figura B4: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário doméstico. Condições experimentais: temperatura de 50 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 2,5 g/L.



Fonte: Autor (2023).

Figura B5: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário industrial. Condições experimentais: temperatura de 20 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 1 g/L.

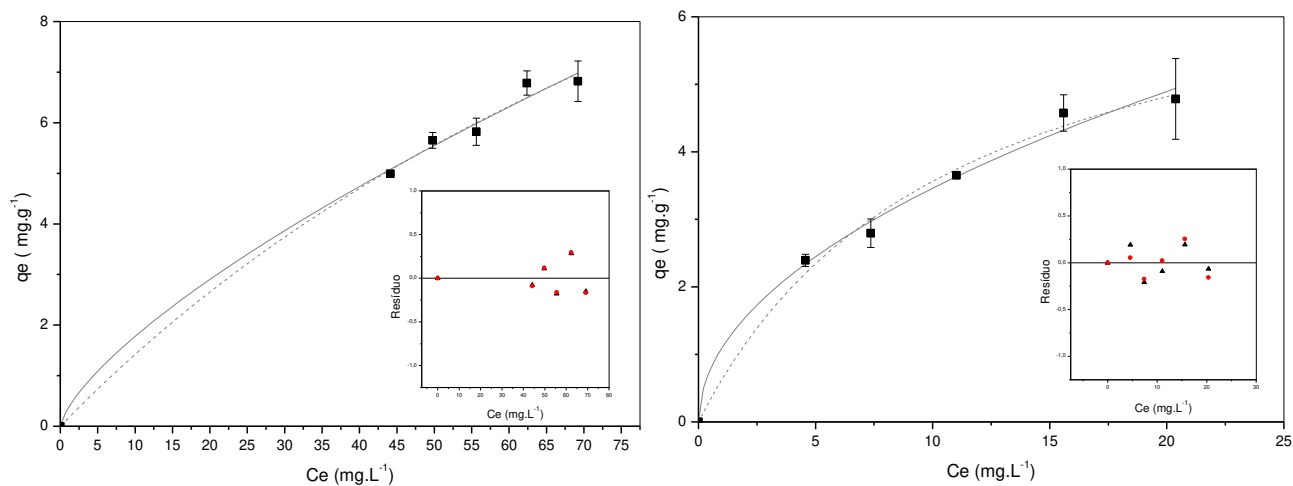


Figura B6: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário industrial. Condições experimentais: temperatura de 25 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 1 g/L.

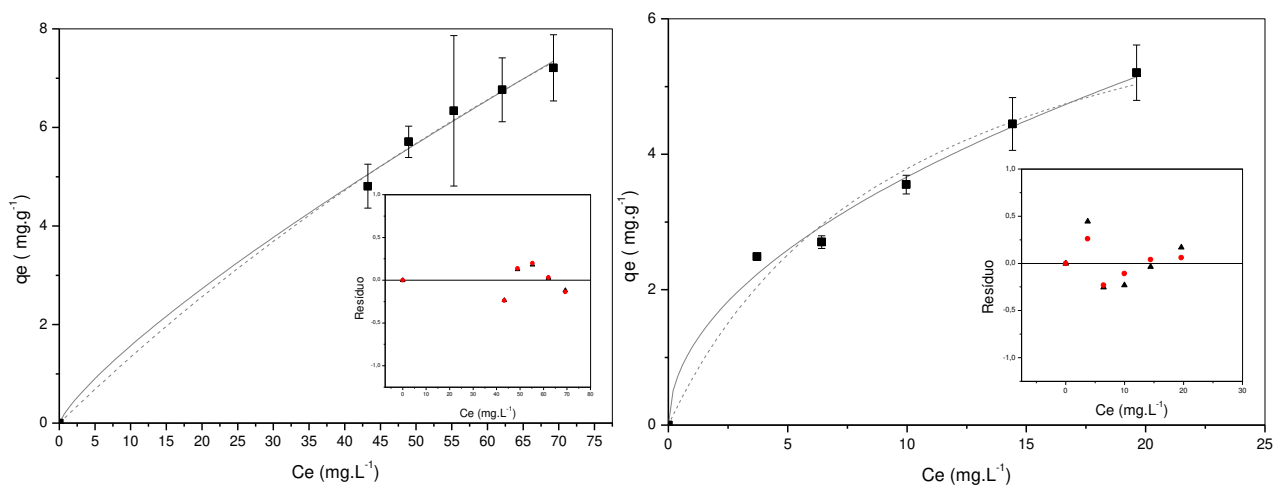
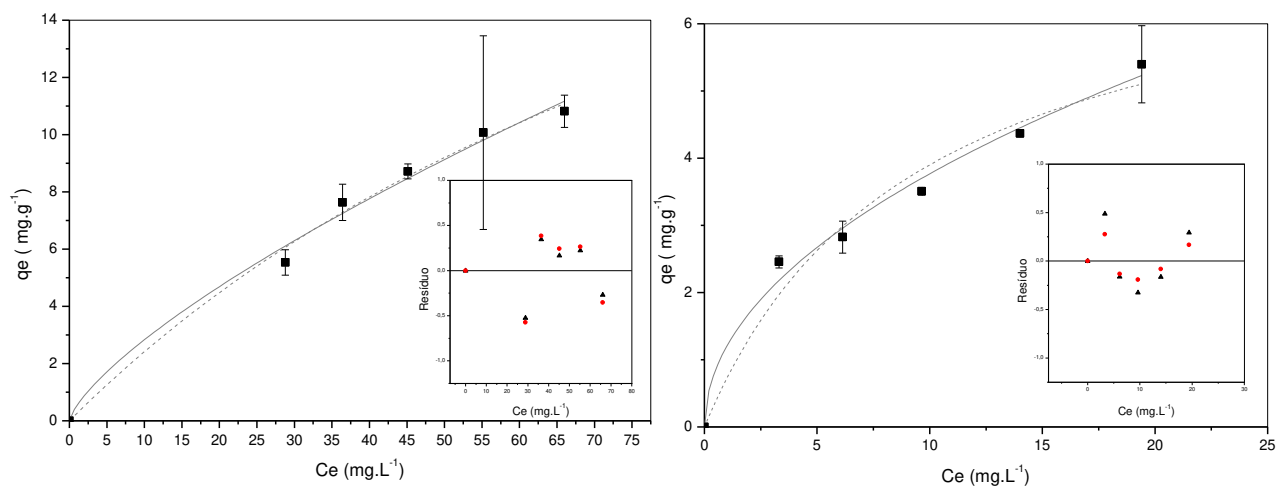
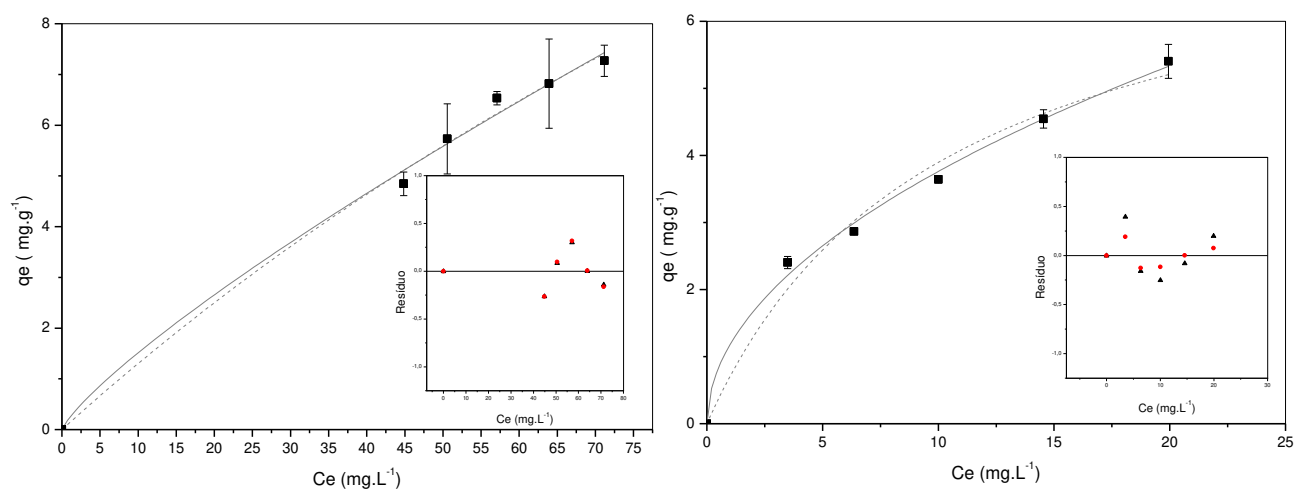


Figura B7: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário industrial. Condições experimentais: temperatura de 30 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 1 g/L.



Fonte: Autor (2023).

Figura B8: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário industrial. Condições experimentais: temperatura de 40 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 1 g/L.



Fonte: Autor (2023).

Figura B9: Ajustes aos modelos de Langmuir (---) e Freundlich (—) e gráfico de resíduo (▲) Langmuir, (●) Freundlich, para remoção de DQO (a) e COT (b) do esgoto secundário industrial. Condições experimentais: temperatura de 50 °C tempo de adsorção 240 min, agitação do sistema de ± 80 rpm e dose do adsorvente 1 g/L.

