



USO DE LODO INDUSTRIAL PARA SÍNTESE DE BIOADSORVENTE PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO DOMÉSTICO

JOSÉ P. R. FERREIRA^{1*}, KEIVISON A. MONTEIRO², ANN H. MOUNTEER³, RENATA P. L. MOREIRA⁴, ALINE A. dos S. SILVA⁵,

¹ Universidade Federal de Viçosa, Graduação em Engenharia Química.

² Universidade Federal de Viçosa, Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

³ Universidade Federal de Viçosa, Professora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

⁴ Universidade Federal de Viçosa, Professora do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais.

⁵ Universidade Federal de Viçosa, Mestrado no Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais.

*e-mail: jose.p.ferreira@ufv.br

RESUMO – A destinação de lodo produzido no processo de tratamento de efluentes é ambientalmente preocupante sendo necessário pesquisar novas formas para o reaproveitamento desse material. A produção de carvão ativado (CA) tem se provado eficiente na reutilização de lodos, já que este resíduo possui alto teor de carbono que favorece a conversão em material carbonáceo rico em carbono e heteroátomos, com porosidade desenvolvida e grupamentos funcionais de superfície, o que lhe confere capacidade adsorptiva. Este estudo teve como objetivo produzir CA de lodo cosmético e utilizá-lo na remoção de DQO e COT de esgoto secundário doméstico. O CA foi sintetizado com ativação química com H_3PO_4 e tratamento térmico por pirólise em 550 °C. O CA apresentou carga superficial ácida ($pH_{PCZ} = 3,6$) e a adição de grupo fosfato foi constatada por FTIR. Uma dose de 2,5mg de CA por mL do esgoto resultou na maior remoção, com $q = 18 \text{ mg/g}$ e $12,5 \text{ mg/g}$ para DQO e COT, respectivamente. O acréscimo da massa acima dessa quantidade não beneficiou o processo adsorptivo. A síntese de CA a partir de lodo biológico e seu uso para remoção de DQO e COT se mostrou um método promissor para a reutilização de lodos industriais.

INTRODUÇÃO

Desde o início da industrialização um dos grandes problemas da humanidade é o tratamento dos efluentes domésticos e industriais já que a poluição da água se mostra como uma das principais causas de mortes e infecções globalmente (World Pollution, 2015). O tratamento desses efluentes geralmente envolve processos de alto custo além da formação de lodo tóxico, portanto surge a necessidade de investigar outros métodos.

O Carvão ativado (CA) tem sido amplamente estudado para o tratamento de efluentes, sua grande porosidade e estrutura cristalina causam um aumento da área superficial e conseqüentemente uma alta taxa

de adsorção (Altmann *et al.*, 2014; Margot *et al.*, 2013).

Usualmente o CA é feito utilizando madeira ou resíduos vegetais como cascas, folhas e sementes (Asadullah *et al.*, 2007; Jun *et al.*, 2010). Entretanto uma possibilidade que vem crescendo é utilizar o lodo como material precursor de carbono.

O reaproveitamento do lodo como matéria-prima auxilia na diminuição do custo de produção do carvão e é uma boa utilização para os resíduos sólidos industriais.

As propriedades químicas do CA dependem principalmente da matéria-prima e agente ativado utilizada já que decorrem da presença de grupos ácidos e básicos em sua superfície. Já suas propriedades físicas

dependem da porosidade e área superficial (Moreno-Castilla, 2004).

Visando estudar sobre essa metodologia de reaproveitamento de lodo e síntese de adsorvente, esse estudo foi feito com o objetivo de produzir CA de lodo doméstico por pirólise, sua caracterização e investigação da capacidade adsorviva.

METODOLOGIA

Obtenção e preparação do material precursor

A biomassa foi obtida de uma indústria cosmética do estado de Minas Gerais, após sua coleta foi seco em uma estufa por 24 horas a 105°C, posteriormente foi peneirado em 40 mesh de acordo com a metodologia descrita na norma NBR 7217.

Síntese do carvão ativado

Para a produção do carvão ativado foi utilizado ácido fosfórico na razão 1:1(m:m) e após a ativação o material foi pirolisado por 1 h em reator pirolítico com forno elétrico interno (LF2312, Jung, Brasil) e termopar para verificação da temperatura que na pesquisa foi de 550°C com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ e uma vazão de nitrogênio de 10 L/h, como é mostrado na Figura 1. Em kitassato envolto em um banho de gelo foram coletados os produtos voláteis como o bio-óleo e o biogás, entretanto eles não serão quantificados nesse estudo. Após o resfriamento do reator o carvão foi coletado e peneirado (40 mesh).

Os materiais do estudo foram codificados conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Codificação das amostras.

Código	Material
CA550	Carvão ativado 550°C
ECA550	Efluente de lavagem do carvão 550°C
EDS	Efluente doméstico secundário

Fonte: Autor, (2022).

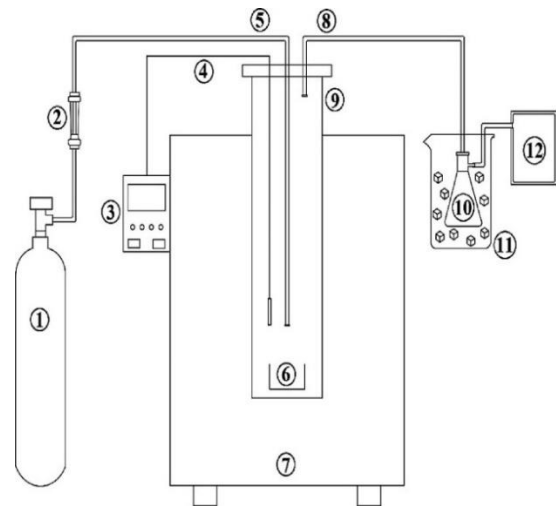


Figura 1: Esquema do reator utilizado nos experimentos.

Fonte: Rocha *et al.* (2020)

O carvão ativado foi lavado em duas etapas para realizar a neutralização do ácido fosfórico, primeiramente foi colocado em contato com solução de 1,0 M NaOH durante uma hora a uma temperatura próxima de 70°C. Em seguida foi lavado por centrifugação com água destilada na mesma temperatura até pH próximo de 7 fosse atingido. Posteriormente a amostra foi secada em estufa por 24 h a 105°C.

O rendimento do processo de síntese do CA550 foi calculado por meio da Equação 1.

$$R (\%) = \left(\frac{m_P}{m_L} \right) \times 100 \quad (1)$$

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

Caracterizações do carvão ativado

Os principais grupos funcionais da superfície foram analisados por FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier) no instrumento Bruker VERTEX 70 usando o método ANT (Attenuated Total Reflectance) em uma faixa de 350 a 4000 cm⁻¹.

Outro parâmetro investigado foi o pH de ponto de carga zero, já que demonstra o comportamento isoeletrico da superfície do carvão ativado em relação ao pH do ambiente (MONTEIRO *et al.*, 2019), se tratando da faixa onde o pH final se mantém constante.

Visando avaliá-lo foram preparadas soluções em diferentes faixas de pH de 1 a 11 utilizando ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido

de sódio (NaOH) 0,5 M, posteriormente 50 mg do carvão ativado foram adicionados a cada solução, sendo mantidas em agitação constante por 24 horas, medindo o pH após esse período e calculando a média aritmética do pH final que se manteve constante, obtendo assim o valor de pH de ponto de carga zero

Caracterização do efluente secundário e de lavagem do CA

Foram analisados quatro fatores referentes aos efluentes obtidos na lavagem do carvão (ECA550) e efluente doméstico secundário (EDS), sendo eles o TOC (Total Organic Carbon), pH, condutividade e DQO (Demanda Química de Oxigênio), conforme os métodos descritos no *Standard Methods* (Tabela 2) (APHA, 2017).

Tabela 2. Métodos analíticos utilizados na caracterização de efluentes

Parâmetro	Método*	Equipamento
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)

Efeito da massa no processo adsorptivo de DQO de efluente doméstico

A influência da massa na adsorção foi realizada utilizando diferentes massas de carvão ativado (25, 50, 75 e 100 mg) em 20 mL de efluente secundário doméstico tratado em reator UASB, em seguida as amostras foram deixadas em agitação constante (cerca de 80 rpm) por 24 h em temperatura ambiente, em mesa agitadora, posteriormente foram filtradas utilizando papel filtro de 0,45 mm. Após atingir o equilíbrio a DQO e COT do efluente foram medidos por meio dos métodos citados no

Quadro 2. A capacidade adsorptiva foi então calculada a partir da Equação 2.

$$q = \left(\frac{VC_{in} - VC}{Mads} \right) \quad (2)$$

Em que: q é a capacidade adsorptiva, após alcançar o equilíbrio (mg.g⁻¹), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg.L⁻¹), C é a concentração da solução (mg.L⁻¹) no equilíbrio e Mads é a massa do adsorvente (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado para o rendimento obtido na pirólise e lavagem do carvão estão indicados na Tabela 3. Em uma análise primária o rendimento total pode parecer baixo, mas comparando com a literatura tem-se que Sousa *et al.* (2022) encontraram um rendimento total de 14% na pirólise de grãos de cervejaria a uma temperatura de 600°C e Li *et al.* (2020) encontraram um rendimento de pirólise de 48,00 % operando a 500°C.

Em carvões produzidos apenas em forno mufla apresentou-se um resultado inferior de 15,7% (MONTEIRO *et al.*, 2019), demonstrando a vantagem do processo de pirólise e que os valores obtidos nesse estudo estão dentro do relatado na literatura.

Tabela 3 – Rendimento do carvão obtido

Amostra	Rendimento pirólise (%)	Rendimento lavagem (%)
CA550	35	24

Gao *et al.* (2015) verificaram que quando bases e ácidos mais agressivos são utilizados como agentes de ativação observa-se uma queda de rendimento já que aumenta a desidratação e despolimerização. Além disso Sousa *et al.* (2022) inferiram em seus experimentos que a temperatura utilizada influencia no rendimento devido a várias reações como quebras de cadeia e transferências de grupos funcionais.

Outro fator importante a ser considerado é a lavagem, ela deve ser feita meticulosamente visto que é necessário a remoção do ácido

residual, além disso ocorre a remoção das cinzas geradas na pirólise desobstruindo os poros.

O pH de ponto de carga zero pode ser observado na Figura 2, sendo calculado com a média dos pontos constantes no pH final.

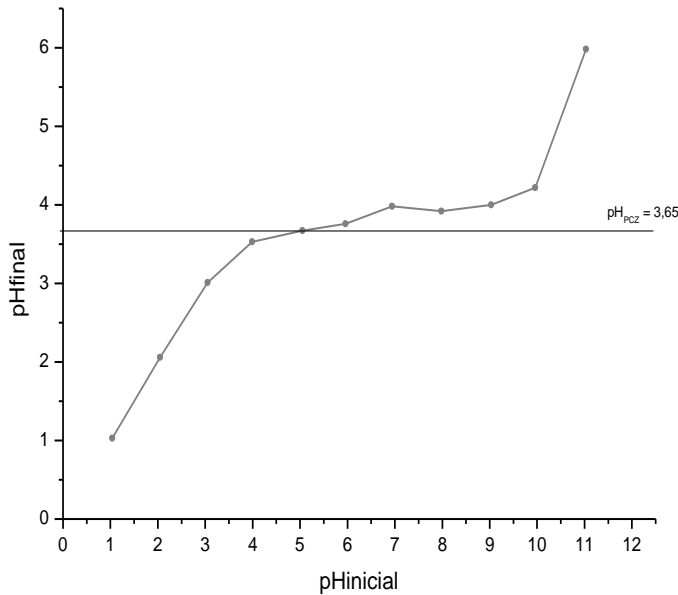


Figura 2: Valores de pH inicial e final no experimento de medida do ponto de carga zero para o carvão ativado.

Como mostrado na Figura 1, o valor para o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi igual a 3,6, com isso conclui-se que para pH maiores as superfícies do carvão estão desprotonadas logo possuem cargas negativas, já em pH menores as superfícies do carvão estão protonadas, possuindo assim cargas positivas, incentivando a atração de espécies com a carga oposta (BRITO *et al.*, 2018).

O TOC (Total Organic Carbon), o pH, a condutividade e a DQO (Demanda Química de Oxigênio) foram quantificados e seus valores estão expostos na Tabela 4 para os dois efluentes utilizados (EDS e ECA550).

Tabela 4: Características do EDS e ECA550

Parâmetros	EDS	ECA550
DQO (mg/L)	82 ± 2	31 ± 5
COT (mg/L)	32 ± 1	-
pH	7,5	12,9
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	608	72,4

O pH do EDS está de acordo com o descrito na literatura, como Pijarn *et al* (2021), obtendo um valor de 7,0, demonstrando que se espera valores perto da neutralidade para sistemas de tratamento anaeróbio já que nesse caso acontece a predominância do sistema carbônico, responsável pela capacidade de tamponamento do meio.

Os valores de DQO para ambos os efluentes estão de acordo com a Legislação de Minas Gerais para despejo de efluentes em corpos d'água já que se encontram abaixo de 180 mg/L (COPAM, CERH, 2008).

Observa-se que o valor de DQO é mais baixo para o ECA550, isso é porque o ECA550 não conta com os contaminantes do EDS, possuindo basicamente NaOH (que causa o aumento do pH) residual do processo de lavagem, cinzas, residual de ácido fosfórico e alcatrão.

O TOC do ESD superior a 30 mg/L evidencia a persistência de alguns poluentes após o tratamento, demonstrando assim a necessidade de complementar com tratamento terciário para uma remoção satisfatória (DANTAS *et al.*, 2017).

Um parâmetro importante a ser considerado na produção de carvão ativado de biomassa é a geração de efluente na lavagem do CA. Nessa pesquisa foi gerado 50 ml de efluente para cada grama de CA produzido, essa quantidade pode ser considerada pequena devido às várias possibilidades de aplicação do carvão e consequente ganhos ambientais que sua produção e aplicação geram.

Em ambos os efluentes a condutividade está abaixo de 2600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, limite estipulado pela companhia ambiental do estado de São Paulo (CETESB, 2016), entretanto observa-se um valor acima de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o EDS e essa companhia indica que nesse pode haver impactos negativos para o ecossistema aquático (SANTOS *et al.*, 2019).

FTIR

O FTIR permitiu a identificação de alguns grupos funcionais de superfície que o lodo seco e o carvão ativado possuem. Durante o processo de ativação mudanças significativas ocorreram como o desaparecimento e alargamento de algumas bandas, como pode ser observado na Figura 3.

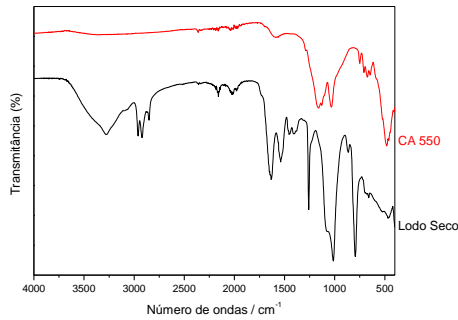


Figura 3: FTIR para o Carvão de 550°C e para o Lodo Seco

Constata-se que o carvão ativado possui um padrão estável de transmitância entre 4000 e 2000 cm^{-1} , entretanto o mesmo não ocorre com o lodo seco, apresentando uma banda alargada em 3250 cm^{-1} que indica a presença de ligações de hidrogênio O-H e também bandas em 2800 cm^{-1} que podem ser explicadas por estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H em alcanos e grupos alquilas (BARBOSA, 2013). Outra banda significativa que diferencia a curva do lodo seco é a de 1600 cm^{-1} em que se tem a possível indicação de compostos aromáticos. Já no carvão ativado é importante ressaltar a banda de 650 cm^{-1} que possivelmente representa o fósforo que foi incluído no processo devido a utilização de ácido fosfórico na ativação (GUO e ROCKSTRAW, 2007).

Efeito da massa no processo adsorptivo de DQO de efluente doméstico

Nas Figuras 4 e 5 é possível observar os resultados encontrados para o teste de massa da DQO e COT, respectivamente.

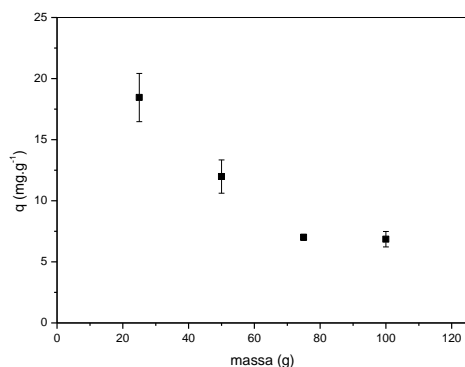


Figura 4: Teste de massa DQO

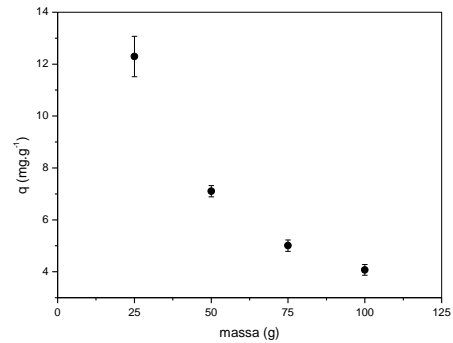


Figura 5: Teste de massa TOC

Percebe-se que a maior capacidade de adsorção foi na menor massa estudada (25 mg). Diante disso nota-se que houve uma diminuição na capacidade de adsorção com o aumento da massa, essa queda pode estar associada a agitação do sistema, pois em casos que a agitação não é eficaz ocorre uma formação de amontoados de carvão diminuindo assim a área de contato com o efluente o que resulta nessa redução de acordo com Silva *et al.* (2019).

NOMENCLATURA

DQO = demanda química de oxigênio

COT = carbono orgânico total

pH = potencial hidrogeniônico

EDS = efluente doméstico secundário

ECA550 = efluente de lavagem do carvão 550°C

CA550 = carvão ativado 550°C

FTIR = Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

pH_{PCZ} = pH de ponto de carga zero

UASB = Reator anaeróbio de fluxo ascendente

CONCLUSÃO

Diante dos dados obtidos pode-se inferir que o lodo industrial cosmético é uma opção viável para a produção de adsorventes. A ativação e pirólise foram bem-sucedidas com um rendimento geral de 24%. Observou-se uma influência da massa de carvão na capacidade adsorptiva, sendo a quantidade de 2,5 mg por mL de efluente culminando nas maiores remoções de DQO e COT do esgoto doméstico secundário.

REFERÊNCIAS

- ASADULLAH, M. ; RAHMAN ,M. A. ; MOTIN M. A. ; SULTAN , M. B. (2007), Adsorption studies on activated carbon derived from steam Activation of jute stick char ,J. Surf. Sci. Technol., 23 (1) , pp. 73-80
- BAIRD, R.; EATON, A. D.; RICE, E. W.; BRIDGEWATER, L. (2017), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23. ed. [S. l.]: American Public Health Association.
- CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Apêndice E Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem. (2016), São Paulo: CETESB.
- COPAM (Conselho Estadual de Política Ambiental), CERH (Conselho de Recursos Hídricos de Minas Gerais) (2008), Resolução Normativa Conjunta COPAM/CERH Nº 1 Belo Horizonte.
- DANTAS, A. D. B.; BERNADO, L. D.; VOLTAN, P. E. N.; KOYAMA, M. H. (2017), Eficiência de remoção de carbono orgânico total em eta de ciclo completo no tratamento de água superficial contaminada estudo de caso. Anais Congresso ABES 2017.
- GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. (2007), Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. Microporous and Mesoporous Materials, v. 100, n. 1-3, p. 12-19.
- JUN, W. J.; WU, F.; WANG, M.; QIU, N.; LIANG, Y.; FANG, S.; JIANG, X. (2010), Preparation of activated carbon from a renewable agricultural residue of pruning mulberry shoot, Afr. J. Biotechnol., 9 (19), pp. 2762-2767.
- LI, Y.; CHANG, F. ; HUANG, B. ; SONG, Y. ; ZHAO, H. ; WANG, K. (2020), Activated carbon preparation from pyrolysis char of sewage sludge and its adsorption performance for organic compounds in sewage. Fuel, [s. l.], v. 266.
- MORENO-CASTILLA, C. (2004), “Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials”, Carbon, Vol. 42, p. 83-94
- PIJARN, N. ; INTARAPRASERT, J. ; OPHAP, S. ; UMA, T. ; DEEKARNKOL, S. ; BOWORNKIETKAEW, W. (2021) Microstructural characterization of white charcoal for rapid reduction of chemical oxygen demand and automatically adjust pH to neutral in wastewater treatment. Journal of Materials Research and Technology, [s. l.], v. 13, p. 336-345.
- ROCHA, D. N.; BARBOSA, E. G.; RENATO, N. dos S.; VAREJÃO, E. V. V.; da SILVA, U. P.; de ARAUJO, M. E. V.; MATINS, M. A. (2020), Improving biofuel production by thermochemical conversion of defatted Scenedesmus obliquus biomass. Journal of Cleaner Production, v. 275, p. 1-9.
- SANTOS, B. F. S.; PASSOS, E. S.; FACCIOLI, G. G.; ARGUELHO, M. L. P. M.; OLIVEIRA, R. A.; CARVALHO, R. S., Análise da condutividade elétrica em efluentes domésticos no tratamento terciário composto por filtro com biocarvão. (2019), Anais XII Encontro de Recursos Hídricos em Sergipe.
- SILVA, Igor Correia; MEDEIROS, D. L.; LUCENA, D. V.; 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. Revista Principia, [s. l.], n. 45, p. 171-179.
- SOUSA, E. M. L.; OTERO, M.; ROCHA, Luciana S.; GIL, M. V.; FERREIRA, P.; ESTEVES, V I.; CALISTO, V.(2022),Multivariable optimization of activated carbon production from microwave pyrolysis of brewery wastes - Application in the removal of antibiotics from water. Journal of Hazardous Materials, [s. l.], v. 431.
- WATER POLLUTION ORGANIZATION (2015), Sewage and wastewater pollution.