

**Universidade Federal de Pelotas**  
**Centro de Engenharias**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais**



**Dissertação de Mestrado**

**USO DA CASCA DE ARROZ TRATADA PARA ADSORÇÃO DE ÓLEOS  
LUBRIFICANTES**

**Romulo Henrique Batista de Farias**  
**Pelotas, 2019**

**Romulo Henrique Batista de Farias**

**USO DA CASCA DE ARROZ TRATADA PARA ADSORÇÃO DE ÓLEOS  
LUBRIFICANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Maurício de Oliveira Quadros

Co-Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Robson Andreazza

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

F224u Farias, Romulo Henrique Batista de

Uso da casca de arroz tratada para adsorção de óleos  
lubrificantes / Romulo Henrique Batista de Farias ; Maurizio  
Silveira Quadro, orientador ; Robson Andreazza,  
coorientador. — Pelotas, 2019.

79 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação  
em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias,  
Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Petróleo. 2. Óleo lubrificante. 3. Casca de arroz. 4.  
Material adsorvente. 5. Baixo custo. I. Quadro, Maurizio  
Silveira, orient. II. Andreazza, Robson, coorient. III. Título.

CDD : 363.7

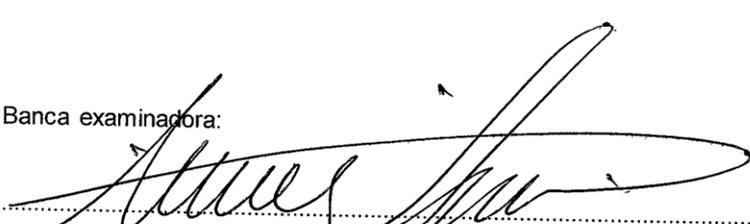
**Romulo Henrique Batista de Farias**

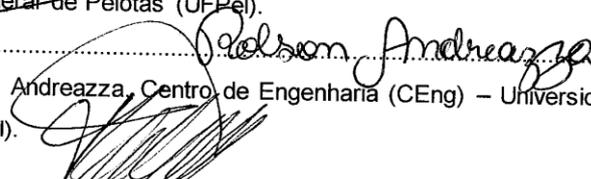
**Uso da casca de arroz tratada para adsorção de óleos lubrificantes**

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas.

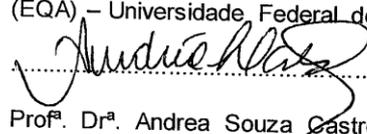
Data da Defesa: 18/06/2019

Banca examinadora:

  
.....  
Prof. Dr. Maurizio Silveira Quadro (Orientador). Centro de Engenharia (CEng) –  
Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

  
.....  
Prof. Dr. Robson Andreazza, Centro de Engenharia (CEng) – Universidade Federal  
de Pelotas (UFPel).

.....  
Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior. Escola de Química e Alimentos  
(EQA) – Universidade Federal do Rio Grande.

  
.....  
Prof. Dr.ª Andrea Souza Castro. Centro de Engenharias (CEng) – Universidade  
Federal de Pelotas.

**Dedico este trabalhos a todos aqueles  
que nunca desistiram de fazer o  
Mundo um pouco melhor.**

## **Agradecimentos**

Aos meus pais que sempre me incentivaram a estudar, a conhecer e entender as variáveis desse Mundo.

Aos meus professores que ao longo dessa jornada se mostraram parceiros, amigos, incentivadores, em alguns casos psicólogos, entre outros. Que se propuseram a ajudar um grupo totalmente heterogêneo em busca de um melhor entendimento e conhecimento sobre Ciências Ambientais.

Ao meu Co-Orientador, Prof<sup>o</sup>. Robson, que com suas palavras de sabedoria me fizeram enxergar os nuances da minha pesquisa e que sempre com seu bom humor característico, fez a convivência do laboratório sempre mais harmoniosa.

Aos meus colegas de laboratório, que sempre com palavras amigas, com parceria, com auxílio nas dúvidas, com sorriso no rosto e sempre uma boa história para contar. A Técnica de Laboratório Cátia, que sempre esteve disponível para a gente.

Ao meu Orientador Prof<sup>o</sup>. Maurizio, que com um mate na mão, umas conversas engraçadas que se misturavam entre conselhos, ensinamentos e momentos de descontração, foram de suma importância para chegar aqui.

Aos meus alunos de Iniciação Científica, Aline, Bruna Juliana, Guilherme e Maria Letícia e Larissa, sem a ajuda de vocês eu não conseguiria.

E por último e não menos importante as duas pessoas que fazem qualquer esforço valer a pena, a minha companheira Karen Prestes, que me atura nos momentos mais difíceis, me apoia emocionalmente e sempre tenta me fazer enxergar as coisas boas que poderemos colher mais para frente. E a pessoinha que chegou em meio a isso tudo, minha pequena Sophie, que fez meu mundo mais colorido e mais belo.

**MUITO OBRIGADO!!!!!!**

**“Mestre não é quem sempre ensina,  
mas quem de repente aprende.”**

**(João Guimarães Rosa)**

## RESUMO

FARIAS, Romulo Henrique Batista de. **Uso da casca de arroz tratada para adsorção de óleos lubrificantes**. 2019. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

A crescente busca por energia, sempre levou a humanidade a encontrar meios de prover essa necessidade, levando em consideração o meio ambiente. O petróleo é responsável por prover diferentes produtos derivados, mas sempre agregado a grandes riscos. O óleo lubrificante é um dos derivados com ampla utilização e em diferentes cadeias produtivas. Os principais problemas ambientais enfrentados pela Indústria de Óleo e Gás estão nos vazamentos, acidentes e descartes irregulares. A casca de arroz na sua forma *in natura* já se mostrou um ótimo material adsorvente. O presente trabalho testou a casca de arroz como material adsorvente alternativo de baixo custo realizando tratamentos de ordem física, como o aquecimento e de ordem química, utilizando ácido e base, que pudessem aumentar a sua eficiência. Foi realizada a caracterização do material adsorvente, calculada a capacidade de adsorção máxima e em meio aquoso em diferentes tempos. Foram realizados testes de DQO e Fitotoxicidade do efluente gerado. O material adsorvente mostrou excelentes qualidades na adsorção de óleos lubrificantes, apresentando uma adsorção total de 6,15 g/g ao ser tratado em meio básico e 4,7 g/g em meio ácido. E uma adsorção efetiva de 47,6% para o tratamento térmico e 35,9% para o tratamento ácido. Em sistema aquoso a casca de arroz mostrou-se eficiente para a remoção de DQO, alcançando o patamar de 76,44% para o material tratado em meio ácido. Sendo assim a casca de arroz pode ser considerado um bom material adsorvente de baixo custo.

**Palavras-chave:** petróleo, óleo lubrificante, casca de arroz, material adsorvente, baixo custo.

## ABSTRACT

FARIAS, Romulo Henrique Batista de. **Use of treated rice husk for adsorption of lubricating oils**. 2019. 79f. Dissertation (Master Degree em Ciências Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

The growing search for energy has always led humanity to find ways to meet this need, taking into account the environment. Oil is responsible for providing different by-products, but always aggregated to large risks. Lubricating oil is one of the widely used derivatives and in different production chains. The main environmental problems faced by the Oil and Gas Industry are in leaks, accidents and irregular discards. Rice husk in its natural form has already proved to be an excellent adsorbent material. The present work tested the rice husk as an alternative adsorbent material of low cost, performing physical treatments such as heating and chemical, using acid and base, that could increase its efficiency. The characterization of the adsorbent material was carried out, the maximum adsorption capacity and the aqueous medium were calculated at different times. COD and phytotoxicity tests were performed on the generated effluent. The adsorbent material showed excellent adsorption qualities of lubricating oils, presenting a total adsorption of 6.15 g/g when treated in basic medium and 4.7 g/g in acid medium. And an effective adsorption of 47.6% for the heat treatment and 35.9% for the acid treatment. In the aqueous system the rice husk showed to be efficient for the removal of COD, reaching the plateau of 76.44% for the material treated in acidic medium. Thus the rice husk can be considered a good adsorbent material of low cost.

**Key Words:** oil Lubricating oil, rice husk, adsorbent material, low cost.

## Lista de Figuras

Figura 1	Fluxograma do ciclo de vida do óleo lubrificante mineral.....	22
Figura 2	Processos de tratamento de óleos usados.....	25
Figura 3	Isotermas de Adsorção.....	29
Figura 4	Ensaio de adsorção máxima.....	37
Figura 5	Ensaio de adsorção H <sub>2</sub> O + óleo.....	38
Figura 6	Ensaio batelada Soxhlet.....	39
Figura 7	Separação líquido-líquido pelo rotavaporador.....	40
Figura 8	Adsorção de óleo em meio aquoso.....	46
Figura 9	Isoterma de fisissorção de N <sub>2</sub> da casca de arroz com tratamento Térmico.....	50
Figura 10	Isoterma de fisissorção de N <sub>2</sub> da casca de arroz com tratamento básico.....	51
Figura 11	Isoterma de fisissorção de N <sub>2</sub> da casca de arroz com tratamento ácido.....	52
Figura 12	Isoterma de fisissorção de N <sub>2</sub> da casca de arroz com sem tratamento.....	53
Figura 13	Curva termogravimétrica dos materiais adsorventes.....	54
Figura 14	Micrografia do material adsorvente com tratamento térmico x30(b) e x1000 (d) e in natura x30(a) e x1000(c).....	55
Figura 15	Eespectroscopia por dispersão de energia (EDS) do material adsorvenre in natura (a) e com tratamento térmico (b).....	56
Figura 16	FTIR dos materiais adsorventes.....	57
Figura 17	DRX dos materiais adsorventes.....	58
Figura 18	Cinética da adsorção arroz sem tratamento.....	60

Figura 19	Cinética da adsorção arroz com tratamento térmico.....	60
Figura 20	Cinética da adsorção arroz com tratamento ácido.....	62
Figura 21	Cinética da adsorção arroz com tratamento básico.....	62
Figura 22	Eficiência de Remoção.....	63
Figura 23	Germinação de sementes de pepino e alface.....	65

## Lista de tabela

Tabela 1	Ensaio de adsorção máxima do material adsorvente.....	45
Tabela 2	Adsorção de óleo em meio aquoso.....	46
Tabela 3	Parâmetros morfológicos da casca de arroz.....	48
Tabela 4	Parâmetros cinéticos de adsorção.....	62

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

**ABNT** – Agência Brasileira de Normas Técnicas.

**ANP** – Agência Nacional do Petróleo.

**E&P** – Exploração e Produção.

**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

**MARPOL** – Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios.

**ABQRS** – Associação Brasileira de Química no Rio Grande do Sul.

**OLA** - Óleo Lubrificante Acabado.

**OLU** – Óleo Lubrificante Usado.

**API** - American Petroleum Institute.

**FAO** – Food and Agriculture Organization.

## Sumário

1 Introdução.....	15
2 Objetivos .....	17
3 Hipóteses.....	18
4 Revisão Bibliográfica.....	19
4.1 Casca de Arroz.....	19
4.2 Óleos Lubrificantes.....	21
4.2.1 Óleos Básicos.....	22
4.2.2 Óleos Lubrificantes Acabados.....	23
4.2.3 Óleos Lubrificantes Usados (OLU) .....	23
4.3 Impactos Ambientais.....	24
4.3.1 Impacto de Vazamentos no Solo.....	25
4.3.2 Fitotoxicidade.....	26
4.4 Adsorção.....	27
4.4.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (Modelo de Lagergren).....	30
4.4.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem (Modelo de Ho e McKay).....	31
4.4.3 Modelo de Elovich.....	31
4.4.3 Fatores que Afetam a Adsorção.....	32
4.5 Tratamentos e Materiais Adsorventes.....	33
5 Materiais e Métodos.....	35
5.1 Resíduos Utilizados.....	35
5.2 Material adsorvente.....	35
5.3 Determinação da capacidade máxima de adsorção de óleo.....	36
5.4 Ensaio de Adsorção H <sub>2</sub> O x Óleo.....	37
5.5 Análises físico-Químicas.....	40
5.6 Caracterização do material adsorvente.....	41

<b>5.7 Modelos Cinéticos.....</b>	<b>43</b>
<b>5.7.1 Análise Estatística.....</b>	<b>43</b>
<b>6 Resultados e Discussões.....</b>	<b>45</b>
<b>6.1 Capacidade máxima de adsorção.....</b>	<b>45</b>
<b>6.2 Caracterização do material adsorvente.....</b>	<b>47</b>
<b>6.3 Fisissorção de N<sub>2</sub>.....</b>	<b>48</b>
<b>6.4 Análises termogravimétricas (TGA).....</b>	<b>53</b>
<b>6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>55</b>
<b>6.6 Espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) .....</b>	<b>56</b>
<b>6.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) .....</b>	<b>57</b>
<b>6.8 Difração de raios X (DRX).....</b>	<b>58</b>
<b>6.9 Cinética de Adsorção.....</b>	<b>59</b>
<b>6.9.1 Modelos Cinéticos.....</b>	<b>59</b>
<b>6.10 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....</b>	<b>63</b>
<b>6.11 Fitotoxicidade.....</b>	<b>64</b>
<b>7 Considerações Finais.....</b>	<b>66</b>
<b>8 Bibliografia.....</b>	<b>68</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>76</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A evolução humana pode ser mensurada pelo seu desenvolvimento social, cultural e tecnológico adquirido ao longo dos anos; sendo esse último um vetor de carga poluente muito significativo, principalmente quando ligado à combustíveis fósseis.

O crescimento populacional e os padrões de consumo contribuem para o aumento da produção de óleo & gás e derivados e assim cresce também a preocupação com as formas de evitar a degradação do meio ambiente, que no caso do Brasil, ocorre em sua maioria em ambientes marinhos. (AMBIENTE BRASIL 2017)

Além da busca por combustíveis, há uma busca significativa para crescimento da produção de grãos. Esse crescimento pode ser com a finalidade da alimentação humana, mas também como ração animal.

O Instituto Rio Grandense de Arroz (IRGA 2019) em seu último relatório, indica uma produção no Rio Grande do Sul na safra 2018/2019 de 7.241.458 de Toneladas, em uma área de cultivo de 964.537 hectares, representando 7.508 kg/ha. Brasil, 2014 diz que a safra Brasileira Estimada para 2023/2024 será de 14 milhões de toneladas.

O uso de óleos lubrificantes, responsáveis por reduzir o atrito e o desgaste entre partes móveis de equipamentos, é um dos setores com crescimento constante, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP 2019). A dependência do uso de óleos lubrificantes está tanto nos automóveis particulares, ônibus, caminhões, motocicletas e barcos, quanto em meios de produção como trens, aviões colheitadeiras, tratores, entre outros.

Apesar da necessidade e da diversidade no seu uso, os óleos lubrificantes apresentam um risco significativo para o ambiente e para a saúde humana. Quando retirado do motor ou do equipamento, e sendo gerenciado de forma inadequada o óleo lubrificante usado pode ser considerado um risco para a economia do país.

O óleo lubrificante, mesmo com tamanha aplicabilidade, após o seu uso pode causar prejuízos ambientais significativos. Desta forma, a NBR 10.004 de

2004 da ABNT classifica o óleo lubrificante usado como material perigoso. A dificuldade no seu reaproveitamento, a presença em efluentes de lavagem, o risco de acidentes em seu manuseio e a possibilidade de derramamentos e vazamentos, são fatores importantes no estudo da sua logística reversa.

A população que lida cotidianamente com óleos lubrificantes, em geral, não percebe os perigos envolvidos para a sua saúde e para o meio ambiente além de não saber das responsabilidades legais que cerceiam o uso desse material. Práticas populares como a impermeabilização de pisos, cercas e madeiras, e em alguns casos o uso como medicamento veterinário e humano são comumente relacionadas ao uso dos óleos lubrificantes usados ou contaminados, chamados muitas vezes de “óleo queimado”. (ANP 2018)

A fim de evitar danos significativos ao meio ambiente, a ANP determina que, no Brasil, todos os óleos lubrificantes devem atender as especificações técnicas, garantindo assim qualidade e segurança.

Sendo assim, essa pesquisa se justifica pelo estudo da casca de arroz, das técnicas utilizadas para recuperação, da eficiência e dos possíveis avanços que podem ocorrer por inovações tecnológicas frente a adsorção de óleos lubrificantes. Desta forma, empregar novas tecnologias de baixo custo, verificar sua disponibilidade e sua distribuição na região sul do Brasil é de fundamental importância para o desenvolvimento do controle desses contaminantes.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral:**

Avaliar o uso e a capacidade da casca de arroz, tratada e in natura, como material alternativo para o controle, adsorção e contenção de óleos lubrificantes em sistema aquoso.

### **2.2 Objetivos Específicos:**

- Avaliar a capacidade máxima de adsorção de óleos lubrificantes da casca de arroz, tratada e in natura;
- Comparar os tipos de tratamento da casca de arroz e a sua eficiência na contenção e adsorção de óleos lubrificantes;
- Avaliar a eficiência da fitotoxicidade do ambiente após o tratamento de remoção;
- Avaliar a dinâmica de adsorção do óleo lubrificante na casca de arroz;
- Caracterizar a casca de arroz, tratada e in natura, quanto a área superficial, tamanho e volume dos poros.

### 3. HIPÓTESES

O uso da casca de arroz na sua forma *in natura* já se mostrou de certa forma, um ótimo material adsorvente, tanto para metais pesados quanto para óleos e graxas. Sendo assim, seriam possíveis alguns tratamentos, tanto físicos quanto químicos que pudessem elevar essa eficiência, tornando possível uma maior recuperação do material derramado.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados temas referentes a Petróleo e seus derivados, mais especificamente óleos e graxas, adsorção, meio ambiente e casca de arroz. É importante salientar que não foi possível encontrar muitos materiais sobre a adsorção de óleos e graxas utilizando a casca de arroz como matriz.

### 4.1 Casca de Arroz

Walter, 2008 diz que o arroz (*Oryza sativa*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, sendo o principal alimento para mais da metade da população mundial. Sua importância é destaque em países em desenvolvimento, tais como o Brasil, desempenhando papel estratégico em níveis econômico e social. Atualmente o arroz é plantado em diversas regiões do planeta, movendo assim a gastronomia, a economia e criação de novas ideias deste cereal.

A produção mundial de arroz foi de 769,9 milhões de toneladas de arroz em 2018. (FAO, 2019)

Com uma previsão de colheita de 14 milhões de toneladas de arroz na safra 2023/2024, há um aumento anual da produção de 11,3% (BRASIL, 2014). Em consequência a isso, Bevilaqua (2010), diz que teremos um aumento também na quantidade de resíduos provenientes dessa produção, gerando principalmente farelo com 8% da produção e casca com 20%.

De acordo com Houston (1972), a casca de arroz é um revestimento ou capa protetora que se forma durante o crescimento do grão, tem baixa densidade e elevado volume. É um material fibroso, cujos maiores constituintes são celulose (50%), lignina (30%) e resíduos inorgânicos (20%). O resíduo inorgânico contém, em média, 95 a 98%, em peso, de sílica, na forma amorfa hidratada, perfazendo 13 a 29% do total da casca.

A casca de arroz in natura possui baixa densidade e peso específico, alto teor de silício, lenta biodegradação, difícil decomposição por bactérias, elevada dureza e fibrosidade, características que levam a obtenção de produtos de boa resistência ao desgaste e de baixa propriedade nutritiva, não indicando sua

aplicação em rações animais, por exemplo. Assim, parte é reaproveitada na própria indústria de beneficiamento como biomassa para geração de calor a partir da combustão direta (MANE; DEO, 2007; DELLA et al., 2001).

A casca de arroz gerada necessita de uma destinação e tratamentos adequados, conforme destino final, pode gerar danos ambientais. Mayer (2006) afirma que a casca de arroz quando depositada diretamente no solo, em terrenos a céu aberto, causa impactos ambientais negativos já que, a mesma leva aproximadamente 5 anos para se decompor e exala um volume elevado de metano (CH<sub>4</sub>).

Ao ser utilizada como adubo nas próprias lavouras de arroz, a casca também entra em decomposição o que acarreta na geração gás metano. Esta destinação final mostra-se não muito vantajosa para o agricultor já que a casca do arroz não possui muitos nutrientes.

De acordo com Montanher et al (2005), a casca de arroz pode ser usada como um bioissorvente na sua forma *in natura*, podendo ser somente triturada e lavada com água, ou modificada através do tratamento com reagentes específicos. O uso de uma solução básica de NaOH na lavagem da casca de arroz tem sido empregado para remoção de substâncias solúveis em meio alcalino, que estão presentes na superfície da fibra e interferem no processo de adsorção.

Para a adsorção de algumas espécies metálicas utilizando a casca de arroz como bioissorvente, autores como Kumar et al (2005) e Tarley et al (2004), descrevem um aumento na adsorção, quando previamente tratado com solução alcalina a quente.

Alguns estudos indicam o uso da casca de arroz *in natura* como adsorvente de metais, corantes e metabólitos tóxicos (CARVALHO, 2011; PENHA, 2009; SCHNEIDER et al., 2016). Os trabalhos utilizando óleos e/ou efluentes oleosos encontrados, em sua maioria, têm os metais como adsorbatos, destinando-se à avaliação da remoção destes do efluente.

A casca de arroz vem mostrando resultados positivos na remoção de uma de compostos orgânicos, inorgânicos e poluentes presentes em soluções aquosas, demonstrando potencial adsorvente devido a sua estrutura porosa e granular, baixo custo, facilidade de obtenção e insolubilidade em água (AGRAFIOTI et al., 2014; RAHMAN et al., 2005).

Mckay et al. (1986) afirmam que, para adsorção de corantes, a casca de arroz não se mostrou uma boa opção, no que se refere a corantes com caráter básico. Dessa forma esse material, possivelmente, possui em sua superfície sítios ativos de características básicas, favorecendo a adsorção de compostos ácidos devido à interação entre as diferentes cargas das superfícies das substâncias. Song et al. (2014) modificaram a superfície da casca de arroz utilizando enxofre, organosilanos e hidróxido de sódio, no intuito de melhorar a capacidade de adsorção de mercúrio.

As características sorventes da casca de arroz são dadas pela presença de sílica, celulose, hemi-celulose e lignina neste material (Tarley et al, 2004; Tarley& Arruda, 2004). O processo de captura dos cátions é principalmente efetuado pela reação de troca iônica com os grupos carboxila e hidroxila presentes (PINHEIRO, 2007).

Bohlke Neto (2017) afirma que capacidade de adsorção de óleo lubrificante mineral pela casca de arroz apresentou uma variação de 1,63 a 1,91 gramas de óleo por grama de casca, e que a reação acontece de forma muito rápida, atingindo 80% de sua capacidade total nos primeiros 5 minutos de contato com o óleo e 90% em 30 minutos.

Pinheiro (2007), ao tratar a casca de arroz com hidróxido de sódio (NaOH) 0,75 mol/L, mantendo sob agitação por 1 hora afirma que foi obtido uma maior eficiência na retenção do Mn(II) quando comparado às amostras de casca *in natura*. Este fato pode ser explicado pois, durante o processo de tratamento com NaOH, a superfície de sorção da casca sofreu mudanças estruturais, como a hidrólise de grupos carboxilato e acetato e a perda de alguns óxidos (geralmente presentes na camada externa da epiderme da estrutura das cascas de arroz). De acordo com a literatura, estes fatores provocam a otimização das propriedades de sorção do material, além de aumentar sensivelmente sua superfície de contato (Tarley et. al., 2004).

## **4.2 Óleos Lubrificantes**

A ANP (2019) define óleos lubrificantes como: “substâncias que se interpõem entre superfícies, formando uma película que evita ou minimiza o

atrito, diminuindo o desgaste. Os óleos lubrificantes apresentam características que lhes são conferidas pela composição e pelos aditivos adicionados.”

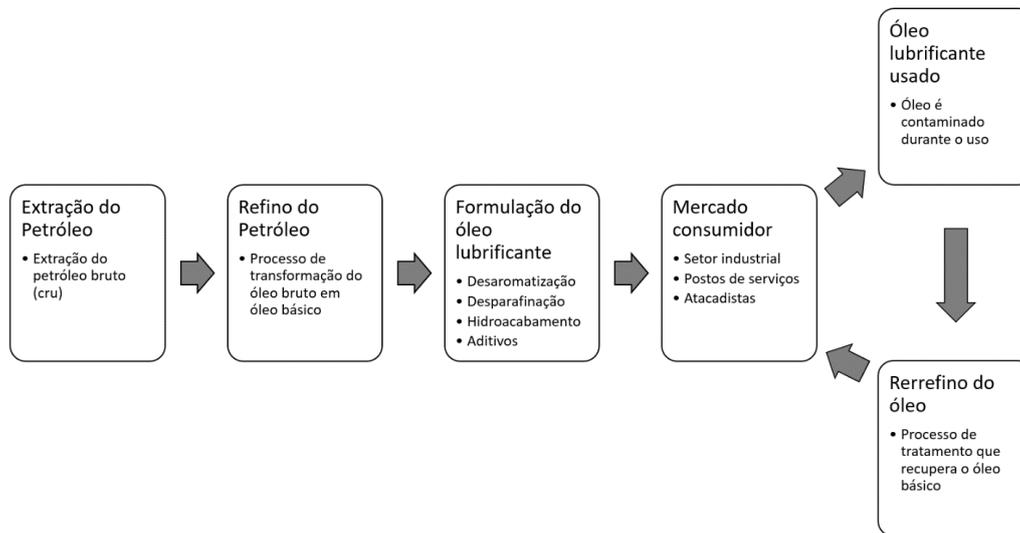


Figura 1: Fluxograma do ciclo de vida do óleo lubrificante mineral.

Fonte: Bohlke Neto 2017.

De acordo com Silveira et al (2006), os óleos lubrificantes estão entre os poucos derivados de petróleo que não são totalmente consumidos durante o uso. Com o crescimento da introdução de aditivos esse tipo de óleo vêm ganhando uma maior vida útil, o que tende a reduzir a produção de óleos usados. No entanto, com o aumento da aditivação e o crescimento da vida útil do óleo, crescem também as dificuldades no processo de regeneração do óleo básico após o uso.

#### 4.2.1 Óleos Básicos

Óleos básicos minerais são produtos derivados do petróleo e constituem a matéria prima principal utilizada para a fabricação de óleos lubrificantes acabados. Após sua formulação, são utilizados em veículos e máquinas industriais. De acordo com Zamboni (2008), os óleos são classificados segundo o seu índice de viscosidade e teor de enxofre. Quanto maior for esse índice, melhor é a qualidade do produto.

De acordo com a ANP (2018), óleos lubrificantes podem ser definidos como substâncias que se interpõem entre superfícies, formando uma película que evita ou minimiza o atrito, diminuindo o desgaste. Os óleos lubrificantes apresentam características que lhes são conferidas pela composição e pelos aditivos adicionados. Após o uso, o óleo lubrificante sofre deterioração, perdendo suas propriedades e tornando-se um resíduo perigoso.

#### **4.2.2 Óleos Lubrificantes Acabados**

Óleos lubrificantes acabados (OLA) são aqueles que estão prontos para serem utilizados conforme sua formulação e finalidade. Sohn, (2011) afirma que o OLA é composto pelo óleo lubrificante básico, podendo ser mineral, sintético ou uma mistura dos dois e geralmente contém aditivos que melhoram ou conferem características específicas ao produto.

Desta forma a Viscosidade, o Índice de Viscosidade e a Densidade podem ser considerados as características ou propriedades mais importantes de um óleo lubrificante acabado, e assim o consumidor pode escolher o produto mais adequado para seu uso. (CANCHUMANI, 2013)

#### **4.2.3 Óleos Lubrificantes Usados (OLU)**

Os OLU são constituídos de moléculas inalteradas do óleo lubrificante automotivo acabado, produtos de degradação do óleo lubrificante automotivo básico, ácidos orgânicos ou inorgânicos originados por oxidação, água originária da câmara de combustão dos motores, hidrocarbonetos leves (combustível não queimado), hidrocarbonetos polinucleares aromáticos (PNA), restos de aditivos, partículas metálicas, ocasionadas pelo desgaste das peças em movimento e outros contaminantes. (CARVALHO, 2010)

A Resolução CONAMA nº 362/2005 estabelece que todo OLUC deverá ser recolhido, coletado e ter destinação final, de modo que não afete negativamente o meio ambiente e propicie a máxima recuperação dos constituintes nele contidos. A destinação final adequada, segundo essa Resolução CONAMA, é a reciclagem por meio do processo de rerrefino.

Os produtores e importadores são obrigados a coletar todo óleo disponível ou garantir o custeio de toda a coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado efetivamente realizada, na proporção do óleo que colocarem no mercado conforme metas progressivas intermediárias e finais estabelecidas pelos Ministérios de Meio Ambiente e de Minas e Energia em ato normativo conjunto. Para o cumprimento dessa obrigação, os produtores/importadores podem se autorizar junto à ANP como coletores ou, como ocorre na maioria dos casos, podem celebrar um contrato de coleta junto a um coletor autorizado. O coletor, por sua vez, deve coletar o OLUC disponível junto aos geradores e revendedores, destinar esse OLUC a um rerrefinador e exigir do destinatário a emissão do Certificado de Recebimento no Rerrefino, no modelo da Resolução ANP nº 19/2009.

Um dos principais problemas do óleo lubrificante usado, é que o mesmo ainda guarda hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos até poderiam ser recuperados, o que poderia representar um ganho econômico, pois o óleo-base retirado deste rejeito poderia receber novos aditivos e retornar ao motor. Acarretando em uma menor demanda de petróleo refinado (o óleo virgem), e a uma menor carga de poluentes despejados no meio-ambiente. (CANCHUMANI, 2013)

### **4.3 Impactos Ambientais**

O óleo lubrificante usado é um resíduo considerado perigoso devido às propriedades que apresenta. Contém metais pesados, partículas de metalóide, PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) e outros resíduos (SOHN, 2011).

A liberação de óleos lubrificantes no meio ambiente gera um grande impacto ambiental. Autores como (WILLING, 2001) e (EL-FADEL e KHOURY, 2001) afirmam que 1 litro de óleo lubrificante usado pode causar danos irreversíveis a 1 milhão de litros de água podendo demorar até 300 anos para se degradar, e que a combustão direta de lubrificantes usados sem qualquer pré-tratamento está sujeita a restrições ambientais, porque esses óleos usados podem conter resíduos tóxicos e perigosos.

Existem diversos sistemas de tratamento para óleos lubrificantes usados, porém dois se destacam. O primeiro consiste em reconverter o óleo usado num material que pode ser usado como óleo base para produzir outros óleos lubrificantes, processo chamado de rerrefino ANP (2019). A segunda opção consiste em tratar os óleos usados de forma a produzir um material que, posteriormente, possa ser usado tanto como combustível como para outros fins, como, por exemplo, a incineração. (CANCHUMANI, 2013)

Na figura 2, podemos verificar os processos de tratamentos que o OLU recebem ao longo de sua vida útil.

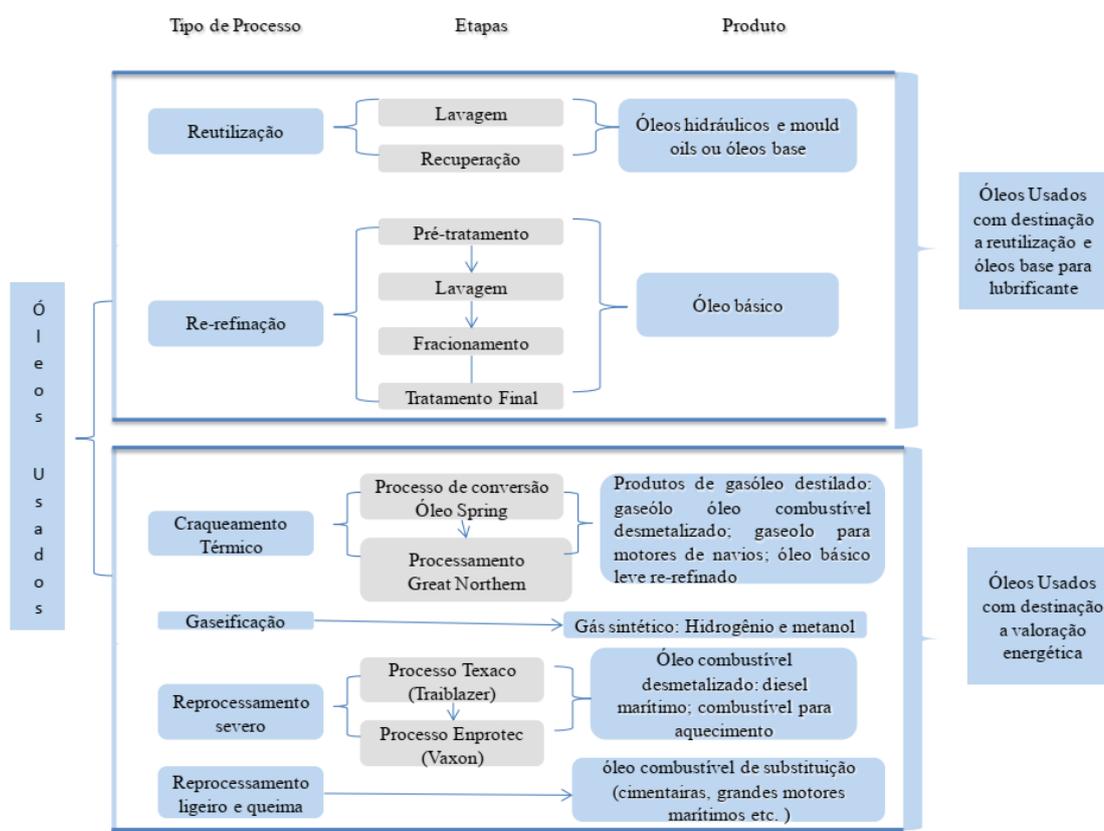


Figura 2: Processos de tratamento de óleos usados

Fonte: CANCHUMANI 2013

#### 4.3.1 Impacto de Vazamentos no Solo

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo penetram no subsolo como líquido de forma não aquosa. Conforme sua densidade, os poluentes serão divididos em líquidos leves na fase não aquosa, que são compostos com

densidade menor que a água (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e líquidos densos na fase não aquosa, compostos com densidades maiores que a da água (BAIRD, 2002).

De acordo com Tiburtius et al (2004) os principais contaminantes capazes de impactar o meio ambiente em casos de derramamentos de combustíveis são os hidrocarbonetos mono aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - os BTEX) e os policíclicos aromáticos, como naftaleno e benzopireno.

As águas residuais ricas em óleos e graxas causam graves impactos ambientais quando lançadas diretamente em corpos hídricos receptores. Dentre os principais, destaca-se a formação do filme sobre a superfície, dificultando as trocas gasosas entre a atmosfera e o meio líquido, e o aumento da DQO e DBO, em razão da decomposição química e bioquímica dos componentes orgânicos dos óleos e graxas (MAGALHÃES, 2013).

Óleos e graxas presentes em águas residuais descartadas, ao alcançarem córregos ou rios, tendem a ser absorvidos pelos vegetais aquáticos como também pelos que habitam as margens, interagindo com os sedimentos, podendo afetar os organismos que ali vivem ou que se alimentam destes sedimentos e vegetais (BERTI ET AL, 2009).

Dentre as possíveis formas de tratamento para remoção de óleos e graxas de águas residuais em pequenas comunidades, é importante destacar o uso de filtros com resíduos orgânicos. Esses resíduos, oriundos de atividades agrícolas, podem ser uma opção de baixo custo para utilização como meio filtrante, principalmente devido à sua abundância e também em razão da possibilidade de serem submetidos à compostagem após serem descartados dos filtros. Por essa razão, alguns resíduos utilizados como filtros orgânicos têm sido avaliados, como é o exemplo da casca de arroz (BRANDÃO et al, 2006).

#### **4.3.2 Fitotoxicidade**

Bioindicadores são espécies, grupos de espécies ou comunidades biológicas cuja presença, quantidade e distribuição indicam a magnitude de impactos ambientais em um ecossistema aquático e em sua bacia de

drenagem (CALLISTO & GONÇALVES, 2002). Desta forma os bioindicadores fornecem sinais rápidos sobre problemas ambientais, antes que o ser humano possa perceber sua ocorrência e amplitude.

O potencial de poluição de óleos e graxas pode ser avaliado através de testes de fitotoxicidade. A fitotoxicidade é a ação tóxica provocada em plantas, por uma ou mais substâncias, que iniba ou prejudique a sua germinação e/ou o seu desenvolvimento. É um dos métodos mais comum utilizado na avaliação da maturação de compostos e seus efeitos diretos sobre as plantas.

Tiquia e Tam, 1998 afirmam que esse teste utiliza diferentes tipos de sementes e que, ao entrar em contato com soluções diluídas de um determinado composto, podem apresentar inibição do mecanismo germinativo ou redução do tamanho da radícula.

Respostas diferenciadas podem ser obtidas dependendo da semente utilizada, acarretando que a semente utilizada pode indicar uma fitotoxicidade que não afeta grande parte das outras sementes, por ser uma semente mais sensível e assim ocultar fatores fitotóxicos devido a sua resistência a determinado composto, resultando em respostas inconclusivas sobre a resposta biológica. Desta forma, as sementes mais utilizadas para a análise fitotoxicológica para compostos orgânicos são as sementes de alface e pepino.

No Brasil não há normativa específica para a análise de fitotoxicidade, ficando apenas a classificação do composto mediante o material de origem e a resposta físico-química e microbiológica.

Quando comparados na literatura, autores como Zucconi et al, 1981 e Saviozzi et al, 1992 divergem quanto ao índice de germinação. Enquanto o primeiro afirma que para ser considerada uma ausência de fitotoxicidade seria preciso atingir índices de germinação acima de 50%, o segundo diz que materiais orgânicos estariam estabilizado apenas com índices de germinação entre 80% e 90%.

#### **4.4 Adsorção**

Adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua

superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1988).

Este fenômeno depende muito do sólido que será usado como adsorvente, e isso só pode ser encontrado em sólidos altamente porosos (RUTHVEN, 1984).

Como principal vantagem, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outros (SCHEER, 2002).

A adsorção, conforme o mecanismo pode ser classificada em física ou química. Uma parte relevante dos processos de separação por adsorção ocorre por adsorção física, que envolve forças intermoleculares fracas e também por interações eletrostáticas como polarização e dipolo. Já na adsorção química, ou quimiossorção, há a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido.

O Equilíbrio na concentração do soluto no substrato é de vital importância para entender em qual momento há de ocorrer os melhores parâmetros de adsorção, como pode ser observado na figura 3.

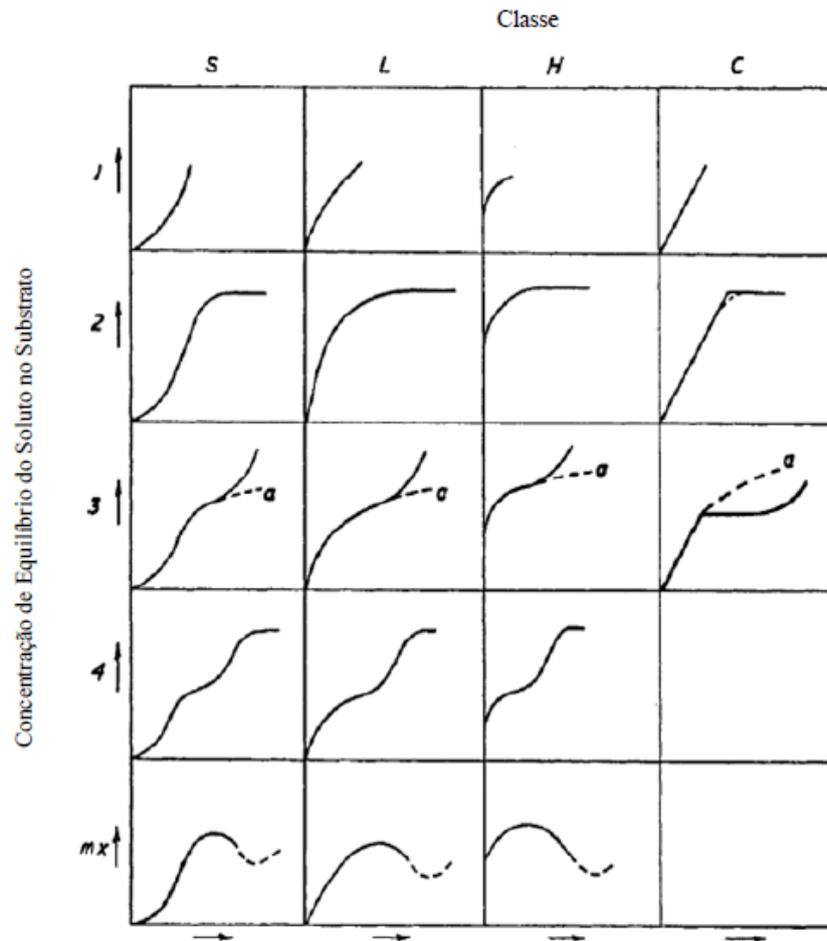


Figura 3: Isotermas de Adsorção.

Fonte: Giles *et al* (1960)

As isotermas de adsorção podem ser divididas em quatro classes principais de acordo com a inclinação inicial. Cada classe foi subdividida em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”) (GILES *et al.* 1960).

A isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para a adsorção em monocamada (LANGMUIR, 1918) e representa a adsorção química em diferentes sítios. Langmuir, ao elaborar este modelo, levou os seguintes pontos em consideração:

a) as moléculas de adsorvato são quimicamente adsorvidas por um número de sítios bem definidos;

b) cada sítio somente pode reter uma única molécula;

c) todos os sítios são energeticamente equivalentes;

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção e é muitas vezes mais adequada, particularmente para adsorção de líquidos. A equação de Freundlich foi introduzida, originalmente, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são retidas pelo adsorvente, representando o quanto foi retirado da solução em relação ao tempo e a eficiência do processo. (OLIVEIRA, 2014).

Alguns fatores podem influenciar diretamente na cinética de adsorção. Podendo ser referentes ao adsorvato, ao adsorvente e a solução. Quanto ao adsorvato as principais características são relativas a massa molar, solubilidade e tamanho da partícula. Já referente ao adsorvente são importantes a estrutura do poro e a área superficial disponível e em relação a solução aquosa, e sobre o efluente os fatores são pH, temperatura e concentração inicial (MASEL, 1996).

#### 4.4.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (Modelo de Lagergren)

A medida da capacidade de adsorção neste modelo é apresentada na forma  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ . O termo  $q_e$  é encontrado por extrapolação do resultado real ou pelo método de tentativa e erro. A equação geral do modelo é:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq-1})$$

Onde:

$q_e$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio (g.g-1);

$q_t$ : Capacidade de adsorção em um tempo  $t$  (g.g-1);

$t$ : tempo de reação (min);

$k_1$ : constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 4.4.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem (Modelo de Ho e McKay)

A forma mais comum de apresentação deste modelo é a proposta por Ho e McKay onde os dados são aplicados em um gráfico  $(t/qt)$  versus  $t$ , o qual resulta em uma relação linear:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq-2})$$

Onde  $k_2$  representa agora a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e as demais variáveis permanecem as mesmas estabelecidas no item 4.4.1

Alternativamente, a forma não linear do modelo pode ser utilizada:

$$qt = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (\text{Eq-3})$$

O coeficiente linear da reta é dado pela Equação 4 e o coeficiente angular é dado na Equação 5. Ambos são encontrados na equação da reta gerada no gráfico  $(t/qt)$  versus  $t$  e são utilizados para encontrar os parâmetros  $q_e$  e  $k_2$  do modelo.

$$\text{coeficiente linear} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (\text{Eq-4})$$

$$\text{coeficiente angular} = \frac{1}{q_e} \quad (\text{Eq-5})$$

#### 4.4.3 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é um dos mais usados quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de

adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial. Esse modelo é representado na Equação 6 (Wu et al., 2009):

$$qt = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (\text{Eq-6})$$

Sendo “a” a velocidade inicial devido  $(dq/dt) = a$ , quando  $qt=0$  (mg/g min), e b a constante de dessorção do modelo de Elovich (g/mg) que indica a extensão da cobertura da superfície (Wu et al., 2009).

#### 4.4.4 Fatores que afetam a adsorção

Uma gama de fatores pode influenciar o processo de adsorção. Dependendo do propósito, deve-se levar em conta a escolha do tipo de material adsorvente, a disponibilidade na zona do processo e também o custo desse material. De acordo com Ruthven (1984), efetividade do processo de adsorção depende de alguns fatores como: temperatura, polaridade da substância, pH da solução, pressão e área superficial disponível.

Khattri E Singh (2000) ao adsorver o corante Cristal Violeta em serragem verificaram o efeito da temperatura na isoterma de adsorção. Eles ajustaram o modelo de Langmuir aos dados experimentais e observaram que conforme ocorre o aumento da temperatura há uma redução na capacidade máxima de adsorção.

Jimenez et al (2004) ao avaliar a adsorção de metais pela zeólita através da influência da temperatura na cinética de troca iônica (25, 40 e 60°C) verificaram que temperatura tem influência significativa na velocidade de adsorção dos metais. Quando comparada as retenções nos tempos de 6h, no caso do cádmio(II), a adsorção a 25°C é de 60%, enquanto que a 60°C, atinge 92%. E que para o cromo(III), um pequeno aumento na temperatura, de 25 para 40°C, já possibilita uma retenção de 99% no mesmo intervalo de tempo.

Alguns autores, como O’neill et al. (2007) indicam que a agitação é um fator importante na adsorção pois proporcionar por meio da dispersão homogênea das partículas e do maior contato íntimo entre elas o aumento da taxa de transferência de massa.

#### 4.5 Tratamentos e Materiais Adsorventes

Gregg E Sing (1982) definem que materiais adsorventes são substâncias sintéticas ou naturais que possuem uma superfície interna de poros seletivamente acessível a uma determinada combinação de moléculas. A natureza física do adsorvente, carga superficial, equilíbrio entre os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, área superficial e capacidade de adsorção ao longo do processo são propriedades responsáveis pela eficiência da adsorção.

Dentre os adsorventes mais utilizados comercialmente estão o carvão ativado, zeólitas, sílica gel, alumina ativada e argila ativada, por conta de sua elevada área superficial e facilidade de aplicação.

Diversos tipos de tratamento em argilas e outros minerais podem ser aplicados com o objetivo de incrementar as propriedades de adsorção de pigmentos presentes em óleos vegetais (PATRÍCIO, 2014). A argila ativada termicamente possui capacidade para remover cádmio a partir de efluentes sintéticos. Silva (2009) diz que o equilíbrio do processo de remoção de cádmio pela argila ativada termicamente ocorre rapidamente e a argila só atinge o equilíbrio, decorridos 120 minutos.

O carvão ativado é amplamente utilizado pela sua capacidade de remoção de íons metálicos, e isso deve-se ao fato da sua afinidade por compostos poluentes, como corantes orgânicos, agrotóxicos, cobre, cromo, cádmio e chumbo. Isto se deve à sua natureza não polar, que lhe confere afinidade por substâncias de caráter essencialmente orgânico. Por conta dessa característica, associada à sua elevada área superficial específica e alta porosidade, o carvão ativado possui grande relevância no tratamento de efluente industrial (NETO, 2017 apud BRANDÃO, 2006; CLARK, 2010; CURBELO, 2002; MOREIRA, 2010).

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado para a adsorção de contaminantes orgânicos provenientes do petróleo. Entretanto, este material apresenta um elevado custo industrial, abrindo assim espaço para a pesquisa de novos materiais de baixo custo comercial (EL GEUNDI, 1987, apud SANTOS et al, 2004).

Muitos adsorventes não convencionais de baixo custo têm sido experimentados por muitos pesquisadores, tais como resíduo de bioreator (biogás residual slurry), casca de banana, quitosana, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, casca de semente de Moringa oleífera, fibra de coco e casca de laranja (NAMASIVAYAM et al, 2001).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, de estrutura relativamente aberta, possuindo cavidades e canais interconectados em uma rede de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tetraédrico, unidos por átomos de hidrogênio. Esta estrutura cristalina garante uma distribuição uniforme dos microporos, distinguindo este material adsorvente dos demais. Podem ser encontradas na natureza ou ser sintetizadas, na primeira situação estando geralmente associadas a outros minerais e na segunda possuindo maior grau de pureza (BRANDÃO, 2006; CURBELO, 2002).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no laboratório de Análise de Águas e Efluentes e no laboratório Analítico, do campus Cotada do Centro de Engenharias da e no Laboratório de Propriedades da Madeira, prédio da Madeireira do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

### 5.1 Resíduos Utilizados

Para realização do experimento foi utilizado o óleo lubrificante novo de base mineral, multiviscoso para motores a gasolina, etanol e GNV, de viscosidade no padrão SAE de 20W/50. O boletim técnico deste produto se encontra no Anexo.

### 5.2 Material Adsorvente

Foi utilizado como material adsorvente a casca de arroz fornecida por indústrias da região de Pelotas. Desta forma, para a parte experimental, os materiais adsorventes foram divididos em 4 sub-grupos na qual foram feitos três tratamentos:

- Casca A com tratamento térmico: um tratamento físico, mantendo o material adsorvente em uma estufa a temperatura que variou de 110 a 115 °C;
- Casca B, com tratamento básico: um tratamento químico sob agitação de 1h de uma solução com 30% de concentração massa/massa de Hidróxido de Sódio;
- Casca C, com tratamento ácido: tratamento químico sob em agitação por 1h em uma solução com 30% de concentração massa/massa de ácido clorídrico, e;
- Casca D, *in natura*: que não recebeu nenhum tipo de tratamento.

Após os tratamentos químicos, os materiais foram lavados por 4h constante.

Para não haver influências da matriz, o material adsorvente recebeu um pré-tratamento para a determinação do teor de óleos e graxas presentes inicialmente. Dessa forma, eles foram levados ao extrator Soxhlet colocado em uma bateria de aquecimento, utilizando o n-hexano como solvente.

Os balões utilizados foram limpos com uma solução básica de KOH e secos em estufa a 105°C para que não houvesse presença de água, sendo pesados a cada uma hora dentro da estufa até que a variação de seu peso não excedesse 0,0003 g. O material adsorvente foi colocado em um cartucho de celulose e posteriormente colocados diretamente no extrator, sem tratamento prévio.

O sistema operou sob refluxo por 4 horas, mantendo o mínimo de 20 refluxos por hora, o que representa  $\pm 2$  gotas por segundo); conforme rege o manual de águas UFPEL baseado Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 21th, publicação da AWWA, APHA e WPCF. Após este período, o cartucho com a amostra foi removido para a posterior retirada do n-hexano, por rota-evaporação.

Após a secagem dos balões, estes foram pesados novamente, colocados de volta à estufa e pesados a cada uma hora até que a variação de seu peso não excedesse 0,0003 g. A diferença de peso no balão representa a quantidade de óleo extraída. O teor de óleos e graxas foi dado pela equação:

$$\text{TOG [g/g]} = \frac{\text{peso do balão com óleo extraído} - \text{peso do balão}}{\text{peso da amostra}} \quad (\text{Eq- 7})$$

Os teores de óleos e graxas encontrados na casca de arroz podem ser considerados desprezíveis. Os teores determinados foram de  $1,53 \pm 0,18$  mg/g.

### **5.3 Determinação da Capacidade Máxima de Adsorção de Óleo**

A determinação da capacidade máxima de óleo adsorvido foi feita pelo balanço mássico de óleo adsorvido na biomassa. As amostras foram preparadas e colocadas em contato com 50mL de óleo lubrificante em um agitador magnético, durante tempos de 05, 15, 30, 60, 120 e 240 minutos. Após os tempos de contato o material adsorvente foi retirado e passado por um

papel filtro para a reparação conforme figura 4. Após esse processo o material foi pesado em balança analítica. Todos os testes foram realizados para 2 gramas de adsorventes, conforme Bohlke Neto (2017).



Figura 4: Ensaio de adsorção máxima.

#### 5.4 Ensaio de Adsorção H<sub>2</sub>O x Óleo

Foram preparadas soluções de 50mL de água destilada com 5mL de óleo lubrificante (1:10). A temperatura foi mantida em 20°C e o pH também mantido neutro em todos ensaios. O óleo foi pesado a cada ensaio após ser colocado na água destilada sendo sua densidade, de 0.867g/mL, em conformidade com o fornecido pelo fabricante. Foi adicionado em cada experimento uma quantidade de 4,335g de óleo lubrificante, e a concentração na solução foi de 78,82g/L. Ao final de cada etapa, a solução (água contaminada e adsorvente) foi colocada em uma peneira sobre funil com papel filtro, afim de extrair o material adsorvente.

Após a filtragem, o material foi lavado com água destilada a fim de remover o excesso de óleo não adsorvido à biomassa, e o adsorvente foi separado e colocado em um cartucho celulósico para extração do óleo via Soxhlet.

Para os experimentos foi utilizada uma proporção de adsorbato/adsorvente de 2,5 mL/g adicionando 2g em cada experimento realizados em triplicata. Essa proporção foi proposta após testes preliminares resultantes da pesquisa realizada por Bohlke Neto (2017) que realizou teste com variação da relação adsorbato/adsorvente (P) nas proporções de 5,0 mL/g (Tratamento 1), adicionando 1,0 g de casca de arroz à cada batelada, e de 2,0 mL/g (Tratamento 2), adicionando 2,5 g à cada batelada.

O material adsorvente foi adicionado à solução com a mistura água/óleo e foi avaliado o teor de óleo adsorvido nos tempos de reação de 05, 15, 30, 60, 120 e 240 minutos conforme figura 5. Os béqueres foram vedados com plástico filme a fim de diminuir a interferência do ambiente externo.



Figura 5: Ensaio de adsorção H<sub>2</sub>O + óleo.

Após cada ensaio, a mistura de água, óleo e material adsorvente foi colocada em uma peneira sobre funil com papel filtro, para extração do adsorvente. O material foi filtrado e lavado com água destilada para remoção do excesso de óleo que não foi adsorvido à biomassa.

O material adsorvente foi separado e imediatamente colocado em um cartucho celulósico para que pudesse passar por processo de extração do óleo adsorvido no aparelho Soxhlet, em processo adaptado do *Standard Methods* (APHA, 2009), seção 5520 D.

Para extração do óleo foi utilizado o reagente n-hexano PA, mantida a operação de 20 ciclos por hora durante 4 horas. O aparelho utilizado é exibido na Figura 6. A adsorção do material avaliado foi quantificada pelo balanço mássico de óleo adsorvido na biomassa (óleo extraído pelo Soxhlet).



Figura 6: Ensaio batelada Soxhlet.

Para a recuperação do solvente, foi utilizado o sistema de rotavaporador, na qual o balão com óleo e solvente é aquecido e por destilação forçada com bomba de vácuo, a fração mais leve, no caso o solvente é separado do restante do óleo. (Figura 7)



Figura 7: Separação líquido-líquido pelo rotavaporador.

### 5.5 Análises Físico-Químicas

Foram retiradas amostras do sobrenadante ao final de cada tempo de adsorção e no extrato foram realizadas as análises de DQO conforme descrito no Manual de análises de águas e efluentes (2016).

Os testes de fitotoxicidade foram aplicados em sementes de e sementes de pepino. As sementes e amostras foram preparadas da seguinte forma:

- As sementes (20 de Alface e 10 de Pepino) foram separadas em placas de petri com 9 cm de diâmetro forradas com papel filtro (Whatman n°3);
- Foi aplicado 5 mL de cada amostra em placas identificadas contendo as sementes de pepino e alface;
- As placas foram vedadas com papel parafilm;
- Foram incubadas a 20°C por 48h para alface e 72h para pepino e;
- Foi contado o número de sementes germinadas de cada placa, medindo o comprimento médio da cada placa com o objetivo de verificar o IG (índice de germinação).

O índice de germinação foi calculado através da fórmula  $IG=(G*Lm/Lc)$  descrita por Zucconi et al (1988), na qual:

IG = índice de germinação;

G = número de sementes germinadas na amostra, dividido pelo número de sementes germinadas no controle;

Lm = longitude média das raízes da amostra (mm);

Lc = longitude média das raízes do controle (mm);

## **5.6 Caracterização do material adsorvente**

Foram realizados os seguintes testes:

### **- Análise Termogravimétrica (TGA)**

As curvas termogravimétricas (TG) do material adsorvente foram obtidas em uma termo balança (Shimadzu, TGA-60, Japão) com fluxo de nitrogênio 50 mL min<sup>-1</sup> e uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio e aquecidas na faixa de temperatura de 35 a 550°C.

### **- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises texturais do material adsorvente com tratamento térmico e sem tratamento foram verificadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, Japão). As amostras foram metalizadas com ouro. Foram utilizadas

acelerações de voltagem de 5 e 15 kV e faixas de magnificação variando de 30 a 10.000 vezes.

#### **- Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

As análises de composição elementar da superfície do material adsorvente com tratamento térmico e in natura foram realizadas através da técnica semi-quantitativa de EDS. As amostras foram metalizadas a vácuo, utilizando ouro, e colocadas em um microscópio eletrônico acoplado com a análise de EDS (JEOL, JSM 5800, Japão). Foi utilizada a aceleração de voltagem de 12,0 kV, com faixa de magnificação variando entre 150 em 10000 vezes. Essa análise não pode ser efetuada no material com tratamento básico e com tratamento ácido devido ao valor de umidade inicial apresentado.

#### **- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)**

A identificação dos grupamentos funcionais presentes nos quatro materiais adsorventes, foi realizada através da análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho ( $450-4500\text{ cm}^{-1}$ ) (PRESTIGE 21, 210045, Japão) usando a técnica de refletância atenuada total (ATR-FTIR).

#### **- Difração de Raios-X (DRX)**

Os difratogramas de Raios-X (DRX) dos materiais adsorventes foram registrados a partir de amostras da casca de arroz com tratamento básico, ácido, térmico e in natura, todos em temperatura ambiente. Foi utilizado um difratômetro de raios-X (Bruker, D2 Phaser, Alemanha). O ângulo de difração variou de  $5^\circ$  a  $75^\circ$  em intervalos de  $0,05\text{ nm}$  (KUMIRSKA et al., 2010).

## 5.7 Modelos Cinéticos

O comportamento cinético de adsorção foi obtido por ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 8), pseudossegunda ordem (Equação 9) e Elovich (Equação 10). Estes modelos são baseados na capacidade de adsorção ao invés da concentração da solução (POHNDORF et al., 2016).

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq-8})$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (\text{Eq-9})$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (\text{Eq-10})$$

Sendo,  $k_1$  e  $k_2$  as constantes da taxa de adsorção para os modelos de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e pseudossegunda ordem ( $\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) respectivamente,  $q_1$  e  $q_2$  as capacidades máximas de adsorção teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ , o parâmetro do modelo de Elovich associado a velocidade inicial ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) e  $b$  constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 5.7.1 Análise Estatística

Os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais foram realizados por meio de regressão não linear usando o método *Quasi-Newton*. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e erro médio relativo (*EMR*) conforme as Equações 11 e 12 respectivamente (EL-KHAIARY; MALASH, 2011).

$$R^2 = \left( \frac{\sum_n^i (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_n^i (q_{i,exp} - q_{i,pre})^2}{\sum_n^i (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (11)$$

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,exp} - q_{i,pre}}{q_{i,exp}} \right| \quad (12)$$

Sendo,  $q_{i,modelo}$ ,  $q_{i,exp}$  e  $\bar{q}_{i,exp}$  os valores das capacidades de adsorção preditos pelo modelo, experimentais e médio, respectivamente,  $n$  o número de pontos do experimento. Os parâmetros foram pelo *software Statistic 7.0* (StatSoft, EUA).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através dos objetivos propostos no início da pesquisa.

### 6.1 Capacidade Máxima de Adsorção

A tabela 1 apresenta os resultados da capacidade de adsorção máxima.

Tabela 1 - Ensaio de adsorção máxima do material adsorvente.

Tratamentos	Capacidade máxima de adsorção (g/g)
In natura	5,16
Básico	6,15
Ácido	4,70
Térmico	3,97

Os maiores valores encontrados nos testes de adsorção máxima deram-se na casca com tratamento básico, 6,15 g/g de média e na casca in natura, na ordem de 5,16.

As cascas que sofreram tratamento térmico e ácido obtiveram valores de capacidade máxima de adsorção de óleo na ordem de 3,97 e 4,70 g/g respectivamente. Esse valor indica uma redução de 23 e 8,91% respectivamente.

A tabela 2 apresenta os resultados do material adsorvente quanto exposto a um sistema aquoso.

Tabela 2 - Adsorção de óleo em meio aquoso.

Tratamentos	Capacidade de adsorção em meio aquoso (g/g)	Adsorção efetiva em %
In natura	1,63	31,58
Básico	1,83	29,75
Ácido	1,69	35,95
Térmico	1,89	47,60

Quando o material adsorvente é exposto ao adsorbado (óleo lubrificante) em um sistema aquoso (Figura 8) ocorre uma redução significativa da capacidade de adsorção específica.



Figura 8: Adsorção de óleo em meio aquoso.

A principal redução ocorreu na casca com tratamento básico, que apresentou uma adsorção efetiva de apenas 29,75%, quando comparada a capacidade de adsorção máxima.

Bohlke Neto (2017) ao estudar as diferentes relações de tempo de contato e de concentração entre casca e óleo afirmou que para concentrações de 2,0 mililitros de óleo por grama de casca de arroz in natura ocorre uma remoção muito alta logo nos primeiros 5 minutos.

## **6.2 Caracterização do Material Adsorvente**

A caracterização do material adsorvente apresentou teor de umidade de  $14,79 \pm 0,53\%$ . Quando comparado aos valores encontrados na literatura por Penha (2016) e Zhang (2014), (6,35 e 4,72%, respectivamente) esses valores podem ser considerados muito altos. Uma forma para explicar essa discrepância é levar em consideração as diferenças das regiões, as diferenças nas condições de armazenagem e também no tempo em que o material ficou armazenado até o manuseio.

Conforme descrito no capítulo 5, os teores de óleos e graxas encontrados estão em concordância com os teores encontrados por Carneiro et al. (2009) entre 1,0 mg/g e 3,5 mg/g.

Como este teor foi considerado relativamente baixo, decidiu-se que o mesmo não iria interferir de forma significativa na remoção do óleo lubrificante, pois é um valor irrelevante quando comparado ao adsorvido pela casca nos processos de tratamento. Sendo assim, não foi preciso a sua remoção antes do uso do material adsorvente nos ensaios.

Não foi possível determinar as condições de armazenagem até a chegada no laboratório, porém ao ser recebida, a casca ficou armazenada em sua embalagem original, longe do chão, da luz e de variações bruscas de temperatura.

### 6.3 Fisissorção de N<sub>2</sub>

A tabela 3 mostra os parâmetros morfológicos dos diferentes tratamentos utilizados gerados pela análise de fisissorção de N<sub>2</sub>. Foram determinados os valores de área superficial específica pelo método B.E.T (Brunauer, Emmet & Teller), O método BET é utilizado para avaliar a área total de um sólido por unidade de massa e o volume e diâmetro de seus poros. Considerando-se a área ocupada pela molécula de N<sub>2</sub>, desta forma determinou-se a área superficial específica, volume e diâmetro de poros e as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos diferentes materiais adsorventes utilizados.

Ravikovitch et al (2000) afirmam que a capacidade de adsorção de cada material, no caso de gases, tem uma relação direta com a temperatura e pressão, desta forma a capacidade de adsorção varia com a pressão a temperatura constante, e assim, é possível obter curvas denominadas de isotermas.

Tabela 3 - Parâmetros morfológicos da casca de arroz.

Tratamento	Área superficial específica (SBET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (BJH) (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poros (BJH) (Å)
Térmico	0.7103 b	0.003716 b	308.271 a
Básico	0.2710 c	0.000521 b	383.773 a
Ácido	2.3823 a	0.007279 a	116.719 b
In Natura	0.7903 b	0.003441 c	290.987 a

Valores seguidos da mesma letra na coluna não apresentam diferença significativa de 0,05% no teste de Tukey.

Pode-se observar, pela tabela 3 que a casca de arroz in natura apresentou uma ASE (área superficial específica) de 0,7903 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Enquanto o material que sofreu tratamento ácido, básico e térmico apresentaram valores de 2.3823, 0.7103 e 0.2710 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Dessa forma, observou-se um aumento de 237,43% no aumento da ASE do material adsorvente que

recebeu um tratamento ácido e uma redução de 34,29% quando o material recebeu tratamento básico.

A redução da ASE do material adsorvente no tratamento básico vem atrelada a um aumento do diâmetro dos poros. Conseqüentemente o material in natura que apresentou uma maior área superficial específica, apresentou um menor diâmetro de poros, quando comparada às demais, representando assim um maior volume de poros.

O valor da área superficial específica, não corresponde com nenhum outro encontrado na literatura, porém a própria literatura indica que ocorre uma variação deste parâmetro conforme o tipo de tratamento aplicado no material, o que pode explicar a diferença nos valores encontrados.

O volume de poros da casca de arroz in natura foi de  $0,003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , valor igual ao encontrado pela Schneider (2017) porém pode-se verificar uma discrepância, quando comparado aos valores de Uzunov et al. (2012) ( $0,229 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e Heo e Park (2015) ( $2,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Os valores discordantes podem estar relacionados ao fato de que a casca in natura é um resíduo agrícola apresentando diferentes formas de cultivo, pré-tratamento e granulometria.

De acordo com Ravikovitch et al (2000), a capacidade de adsorção de cada material, no caso de gases, está relacionada à temperatura e pressão, portanto quando a capacidade de adsorção varia com a pressão á temperatura constante, é possível obter curvas denominadas de isotermas.

Conforme Condon (2006) quanto aos tipos de isotermas de fissisorção de  $\text{N}_2$  (Figura 9), as histereses da amostra do material adsorvente com tratamento térmico se enquadram na isoterma do tipo II. Essa isoterma é característica de sólidos com macroporosidade. Conforme indica a tabela 5, o diâmetro médio de poros é de  $308.271 \text{ \AA}$ .

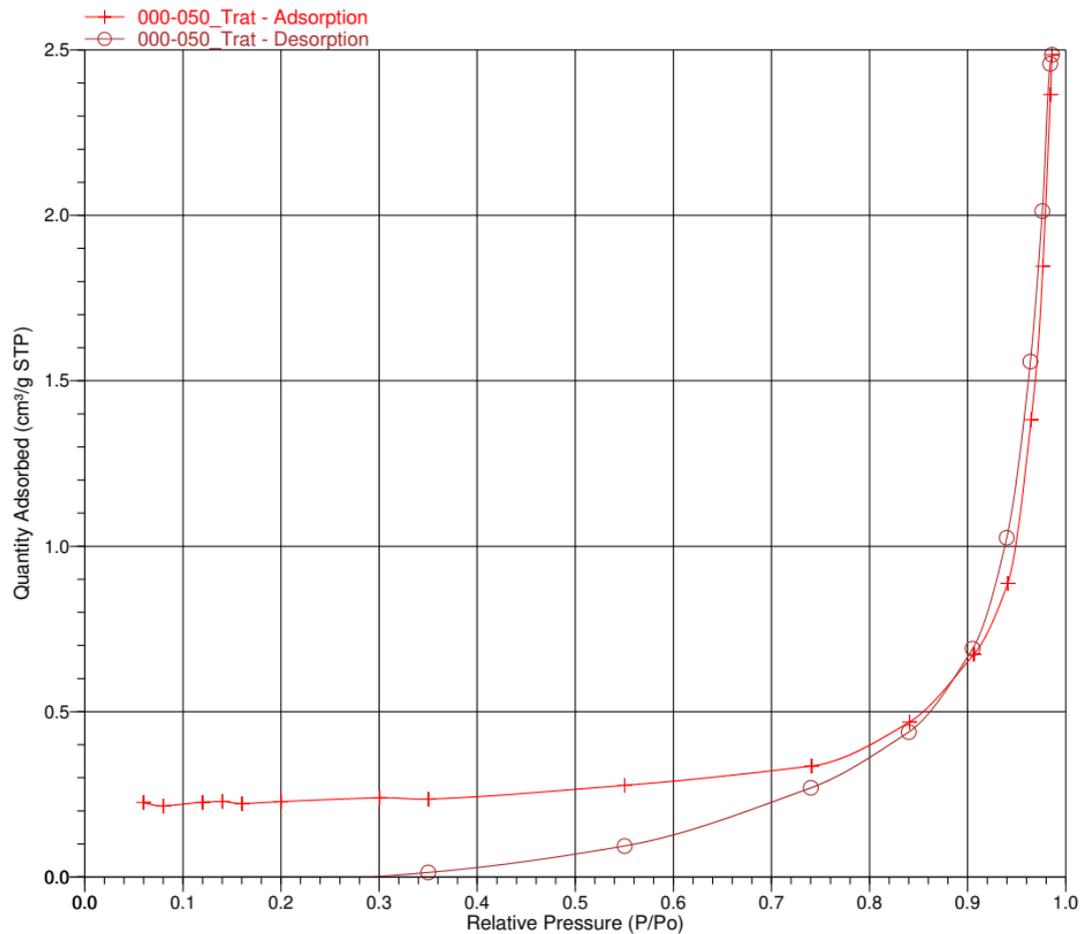


Figura 9: Isotherma de fisissorção de N<sub>2</sub> da casca de arroz com tratamento térmico.

Na figura 10, temos a isoterma de Fisissorção de N<sub>2</sub> do material adsorvente tratado em solução básica. Este tipo de isoterma pode ser representada por uma isoterma do tipo IV, que apresenta adsorção multicamada passo-a-passo em um substrato uniformemente não-poroso.

A nitidez desses passos vai depender do sistema e da temperatura, e a altura de cada passo vai representar a capacidade da monocamada para cada uma das camadas adsorvida e, nos casos mais simples, pode permanecer quase constante para duas ou três camadas adsorvidas.

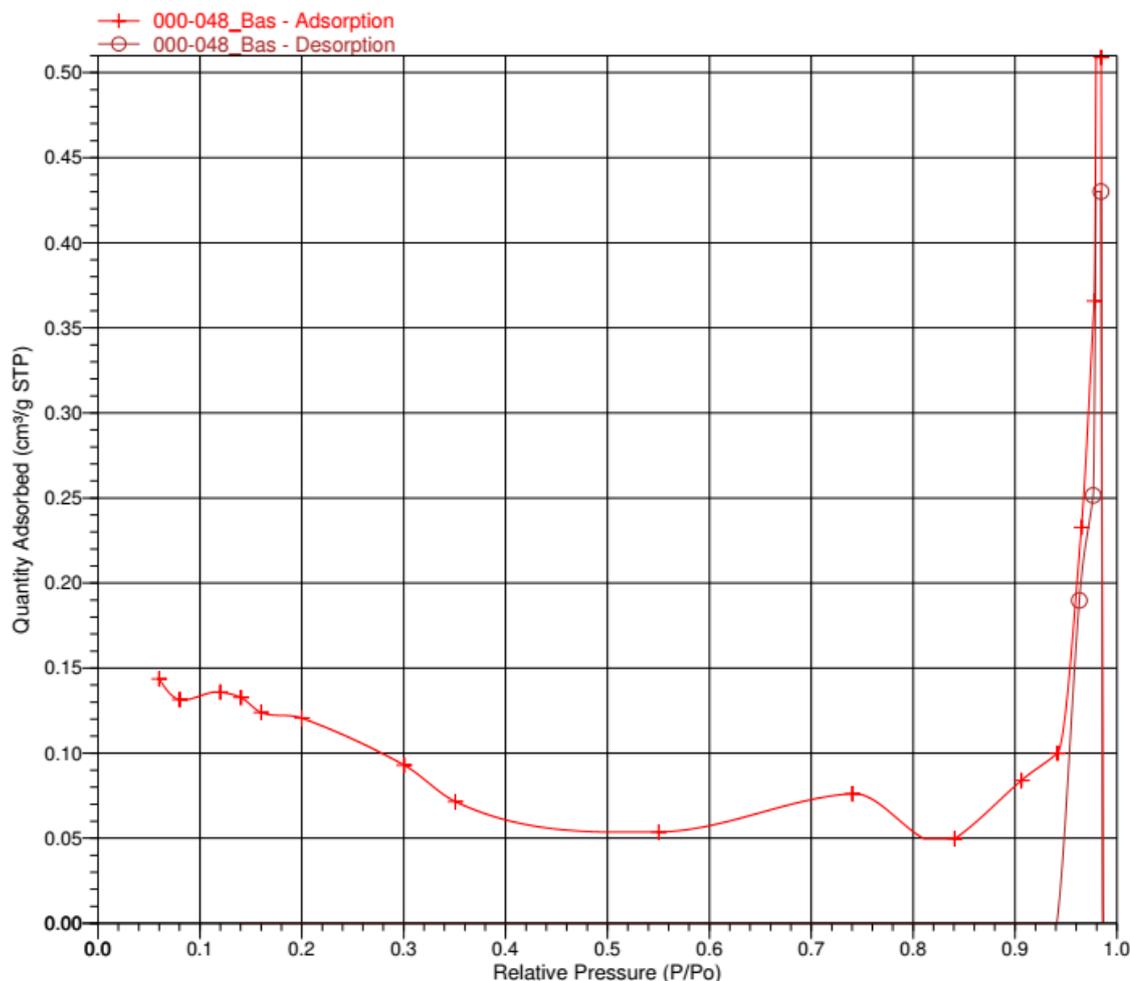


Figura 10: Isotherma de fisissorção de N<sub>2</sub> da casca de arroz com tratamento básico.

Autores como Teixeira et al (2001) afirmam que esses tipos de isothermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação.

Cessa et al (2009) apud (Burgess et al., 1989) diz que a histerese natural ocorrida nesse tipo de isoterma é ocasionada pelo formato interno e condensamento do gás nos mesoporos, em partículas esferoidais de tamanho uniforme, compactas ou aglomeradas.

Na Figura 11 observa-se a isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> do material adsorvente tratado em meio ácido. A isoterma apresentada uma isoterma reversível do tipo III (IUPAC, 1985). Este tipo de isoterma, que é convexa em relação ao eixo de pressão relativa, não exhibe ponto de inflexão.

Esses tipos de isothermas surgem quando as interações adsorvato-adsorvente são mais fracas que interações adsorvato-adsorvato. Isso gera

como resultado, em um aumento de adsorção após a formação da monocamada. IUPAC (1985)

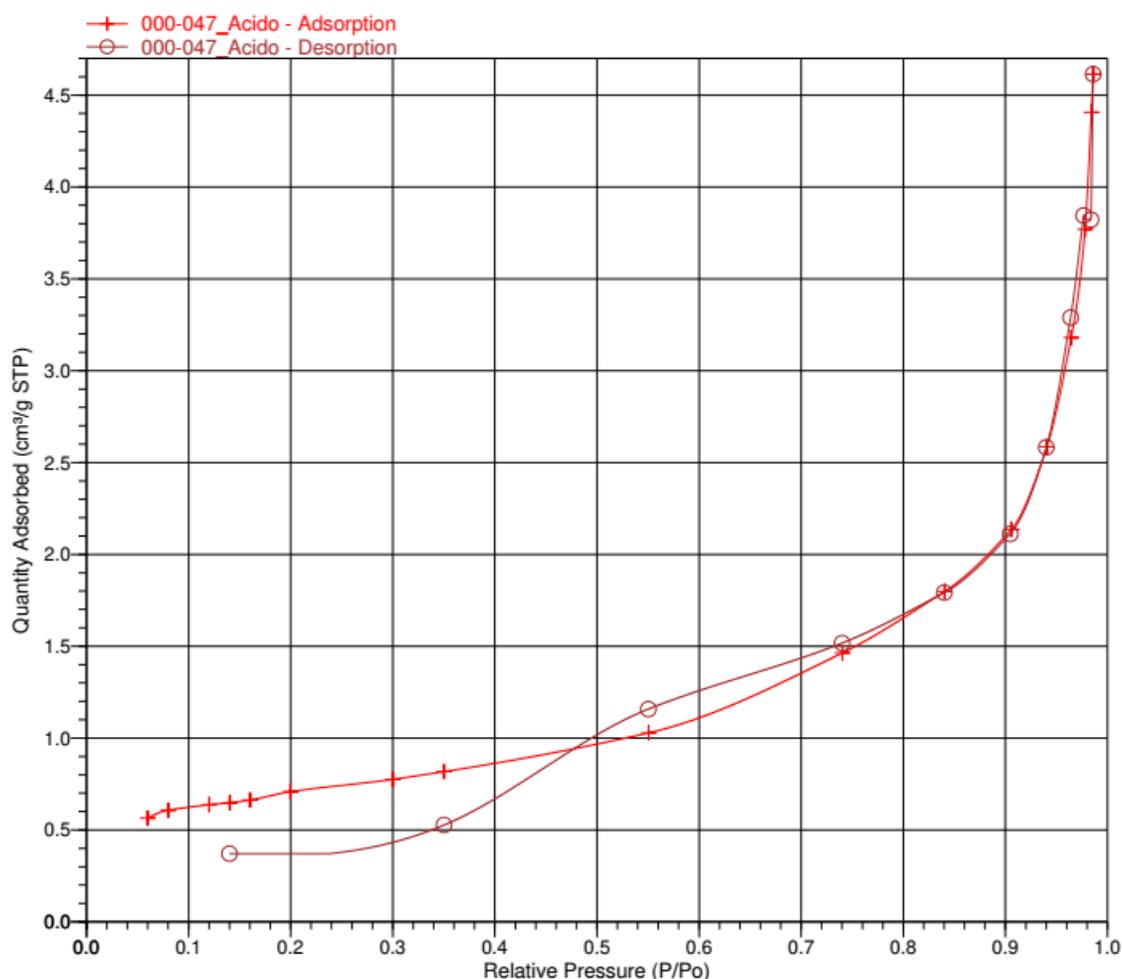


Figura 11: Isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> da casca de arroz com tratamento ácido.

Na Figura 12 pode-se observar a isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> do material adsorvente que não sofreu nenhum tipo de tratamento.

Verifica-se que a isoterma é semelhante à apresentada pelo material adsorvente com o tratamento térmico, ou seja, uma isoterma do tipo II. Novamente apresentando características de sólidos com macroporosidade e conforme indicado na tabela 5, o diâmetro médio de poros é de 290,987 Å.

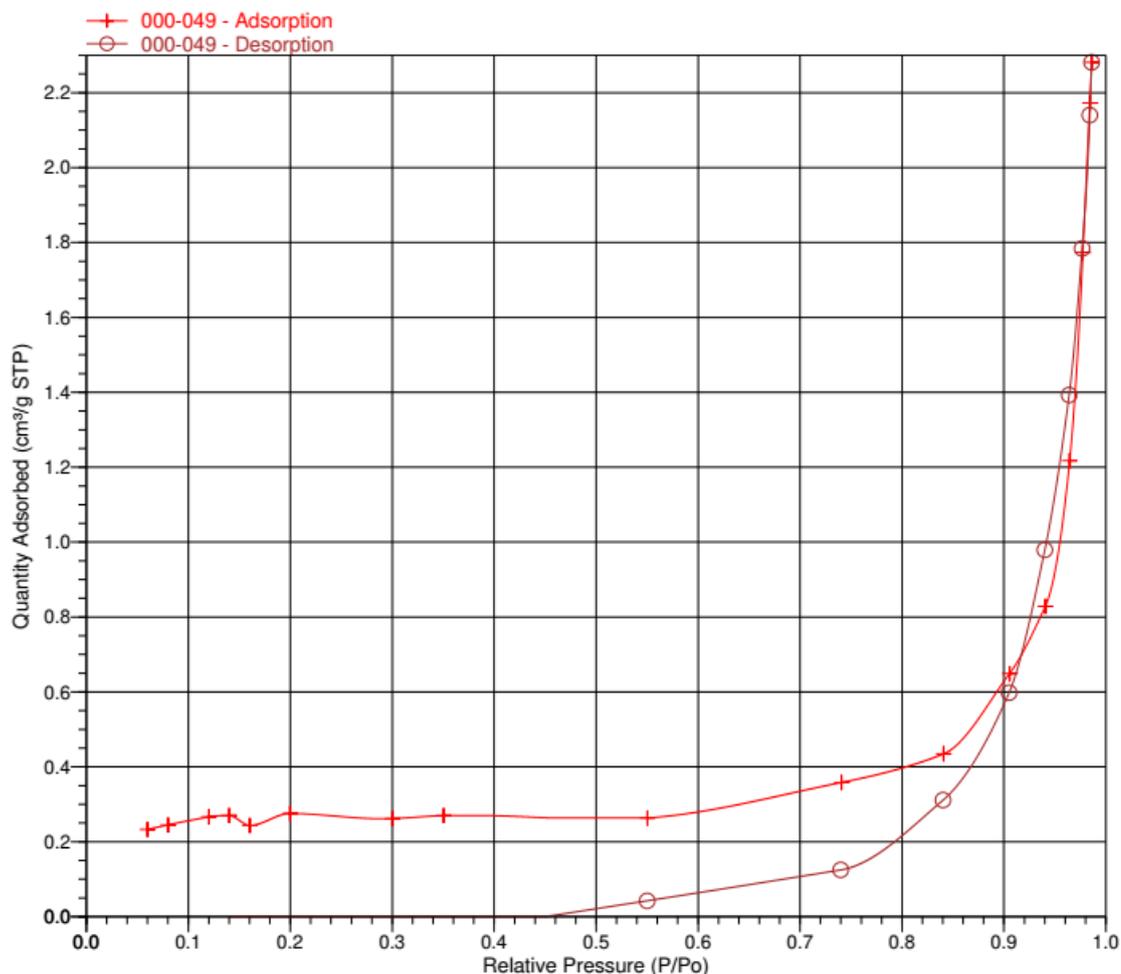


Figura 12: Isotherma de fisissorção de N2 da casca de arroz com sem tratamento.

#### 6.4 Análises Termogravimétricas (TGA)

Na Figura 13 estão apresentadas as curvas termogravimétricas (TGA) em atmosfera inerte para os diferentes materiais adsorventes. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que a temperatura provoca na massa de dos materiais, permitindo assim estabelecer a temperatura em que os materiais começam a se decompor e acompanhar as reações de desidratação. (CANEVALORO, 2004)

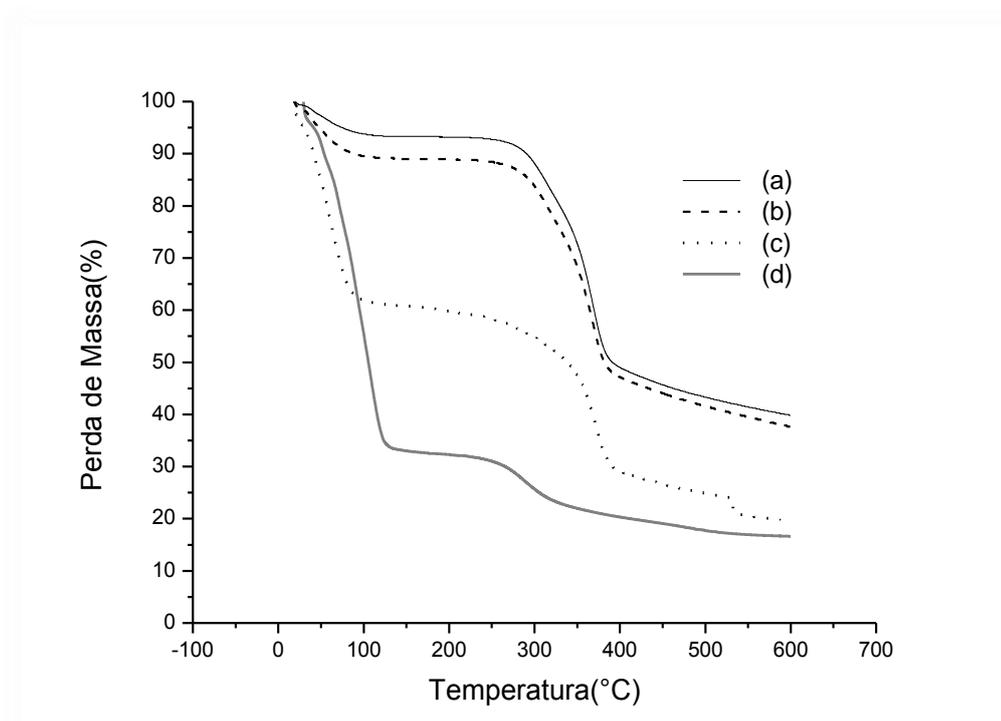


Figura 13- Curva termogravimétrica do material adsorvente com tratamento térmico (a), sem tratamento térmico (b), com tratamento ácido (c) e básico (d).

Primeiramente nota-se uma perda de massa inicial. Nas amostras dos materiais adsorventes com tratamento térmico e in natura, esta perda inicial foi de 10%. Na amostra do material adsorvente tratado em meio ácido e básico houve uma redução de 40 e 60% respectivamente, até a temperatura de 100°C.

Essa perda ocorreu devido à eliminação de água presente nestes materiais, uma vez que os tratamentos básicos e ácidos estão vinculados a soluções aquosa. Após os 250 °C inicia-se o processo de decomposição da matéria orgânica, como é o caso da hemicelulose, lignina e celulose, até 400°C. Ocorrendo uma menor perda de massa nas amostras com tratamento ácido e básico.

Este comportamento pode estar relacionado com a estabilização destes componentes orgânicos durante os tratamentos ácido e básico. O material residual após a decomposição térmica de todas as amostras pode ser atribuído a sílica remanescente que é um composto mineral refratário e não se degrada termicamente nesta faixa de temperatura.

## 6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 14 apresenta as imagens da microscopia eletrônica de varredura da superfície do material adsorvente com tratamento térmico x30 (b) e x1000 (d) e material adsorvente in natura x30 (a) e x1000 (c).

É possível observar que os grãos apresentam morfologia e dimensões similares entre si, mostrando uma superfície rugosa característica, provenientes da estrutura morfológica das cascas de arroz. Esses resultados são compatíveis com os encontrados por Schnider (2017) que diz que a casca de arroz possui grande heterogeneidade e partículas de diferentes dimensões e texturas, onde algumas se apresentam mais lisas e outras rugosas.

A morfologia de diferentes tamanhos de partícula e os sulcos presentes na estrutura da casca de arroz podem aumentar a sua capacidade de adsorção em alguns casos. (SCAGLIONI e FURLONG, 2016)

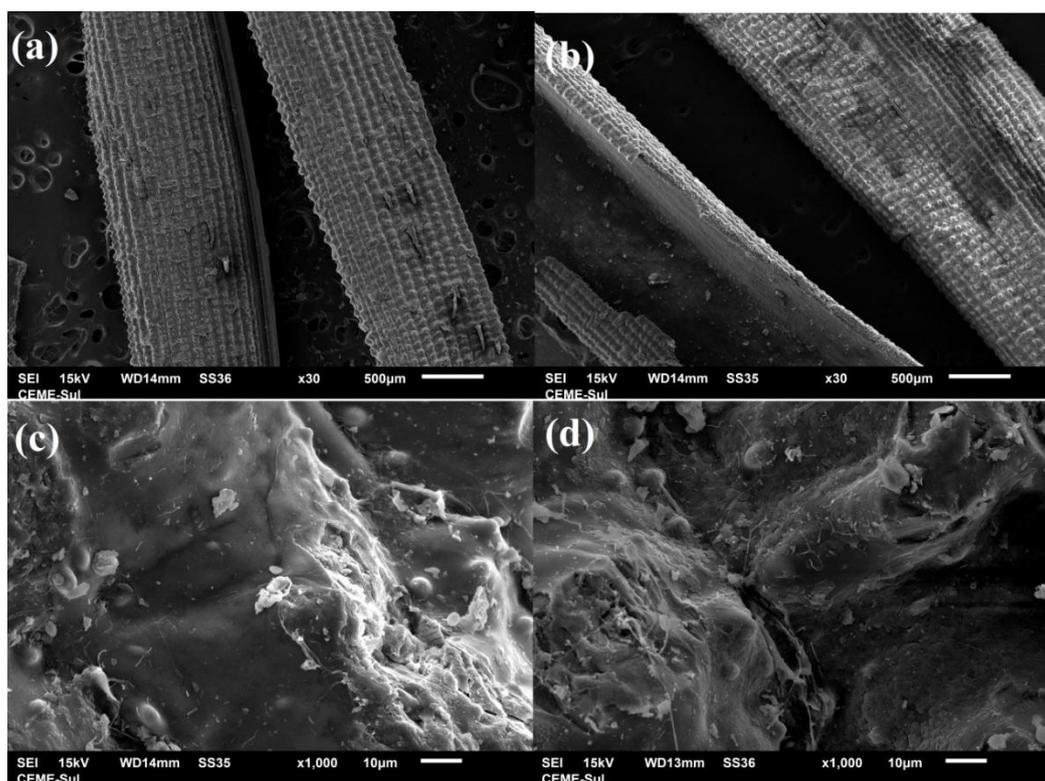


Figura 14 – Micrografia do material adsorvente com tratamento térmico x30(b) e x1000 (d) e in natura x30(a) e x1000(c)

## 6.6 Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS):

A análise de EDS identificou os elementos presentes na amostra apresentando uma aproximação semi-quantitativa. A Figura 15 – (a) e (b) apresentam os espectros de EDS do material adsorvente in natura e com tratamento térmico, onde podemos observar a presença dos elementos oxigênio (O), silício (Si) e carbono (C) referentes a composição da casca de arroz.

Além disso, os elementos ouro (Au) e Alumínio (Al) presentes na análise são referentes ao recobrimento da amostra e ao suporte da amostra.

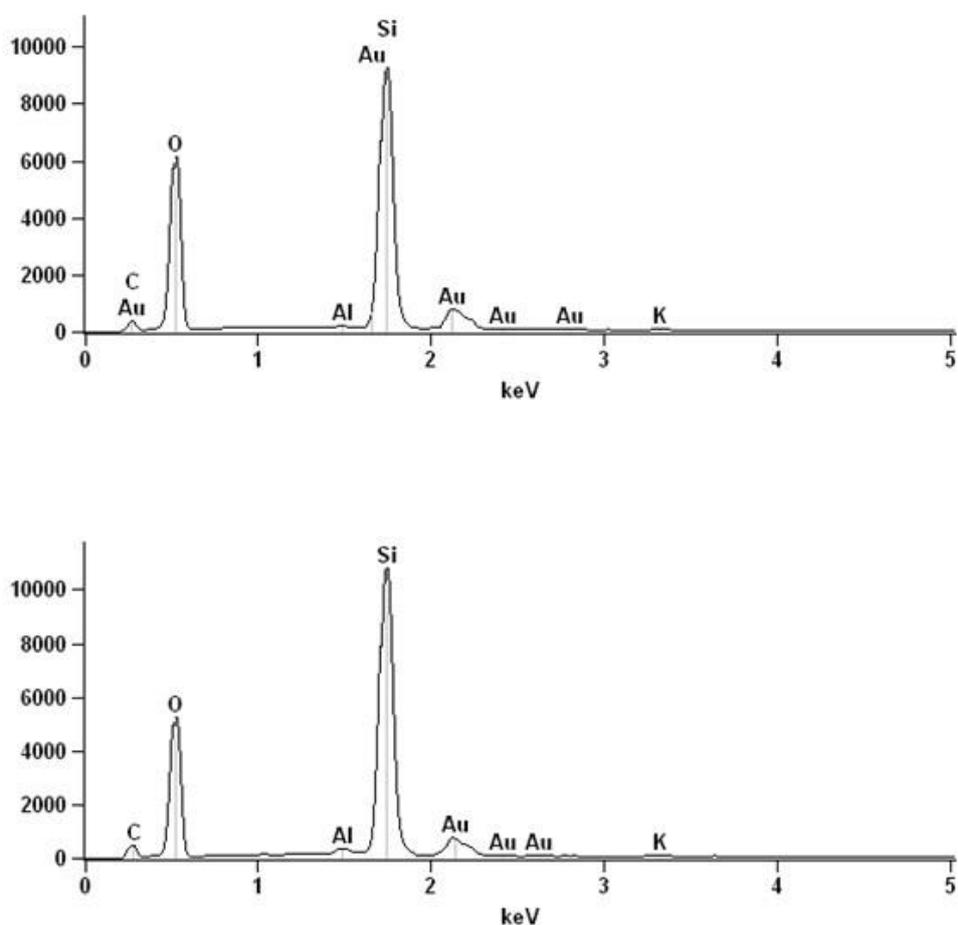


Figura 15 – espectroscopia por dispersão de energia (EDS) do material adsorvente in natura (a) e com tratamento térmico (b).

## 6.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

A figura 16 mostra os espectros na região do infravermelho dos diferentes materiais adsorventes, a fim de identificar alterações nos grupamentos funcionais dos tratamentos realizados.

Os espectros mostram os grupamentos característicos da molécula de celulose, hemicelulose e lignina, onde entre 3350 e 3150  $\text{cm}^{-1}$  estão às bandas relativas aos estiramentos das ligações O-H. As bandas entre 2800 e 2700  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas com os estiramentos C-H dos mesmos biopolímeros. Em 1450  $\text{cm}^{-1}$  foi observado a deformação angular das ligações C-O-H juntamente com a H-C-H. Na região entre 1600 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , existe uma banda relativa ao estiramento da ligação C=O. Entre 1100-700 as bandas características da ligação Si-O podem ser observadas

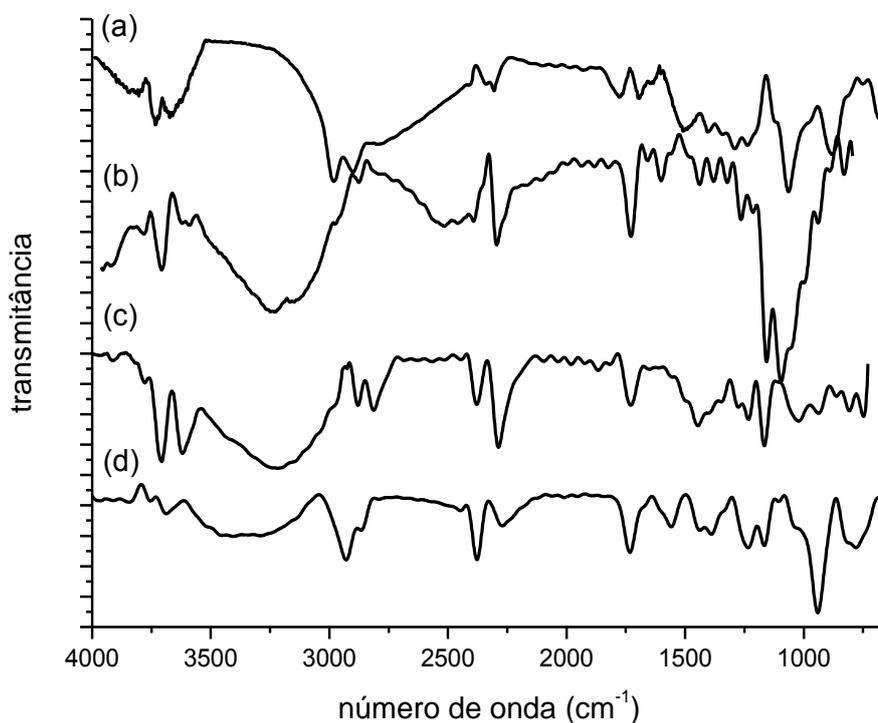


Figura 16– FTIR do material adsorvente com tratamento básico(a), ácido(b), térmico(c) e in natura(d).

As principais alterações podem ser observadas no espectro referente ao material adsorvente que recebeu tratamento básico, Nele as bandas relativas aos estiramentos O-H foram bastante suprimidas, levando a crer que o tratamento reduziu a quantidade de matéria orgânica presente na amostra. Outra banda suprimida neste mesmo espectro é a das carbonilas C=O também referentes à presença de matéria orgânica como a lignina.

### 6.8 Difração de Raios-X (DRX)

Com base nos resultados de difração de raios X (Figura 17), foi possível identificar que todos os materiais analisados possuem estrutura predominantemente amorfa.

Observa-se um pico centrado em  $2\theta$  próximo de  $21^\circ$  que pode ser atribuído à cristobalita desordenada, indicando a ausência de fases cristalinas.

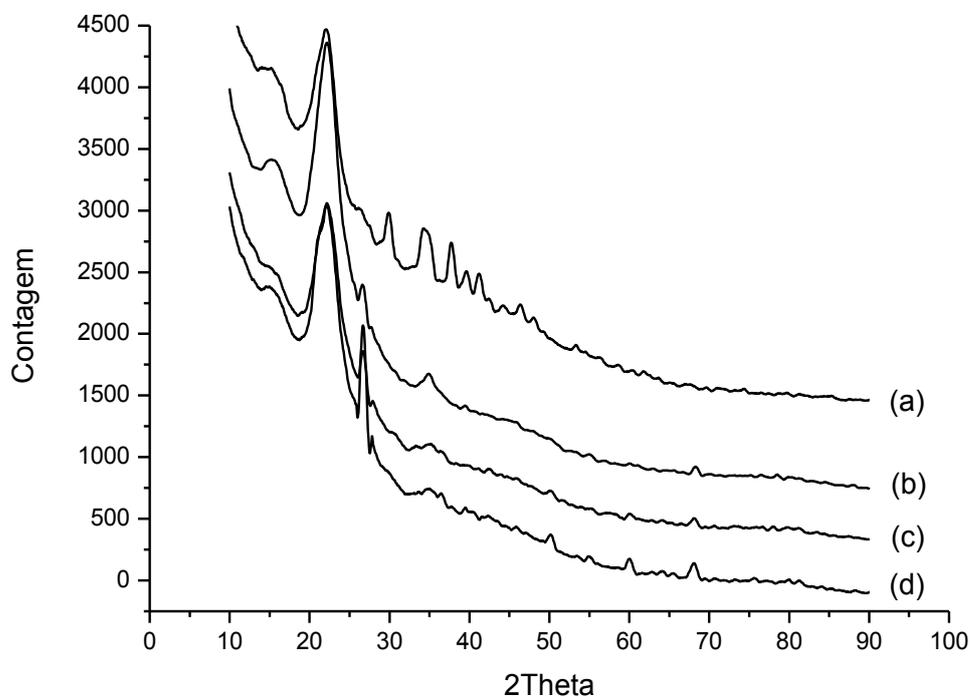


Figura 17– DRX da casca de arroz com tratamento básico (a), ácido (b), térmico (c) e sem tratamento (d).

Além disso, ocorreu um desaparecimento de um pico cristalino presente na em  $2\theta$  próximo de  $25^\circ$  do difratograma da casca sem tratamento, característico da celulose. Esta alteração mostra que em todos os tratamentos ocorreram alterações da parte orgânica da casca. Os resultados são compatíveis com os encontrados por Bosenbecker et al (2018), que ao analisar amostras de casca de arroz in natura, casca de arroz tratada em meio alcalina e casca de arroz que sofreram tratamento de branqueamento, verificaram o aumento da cristalinidade para a celulose e este resultado pode ser justificado pela remoção parcial de constituintes não celulósicos.

## **6.9 Cinética de Adsorção**

De forma a definir o modelo para a cinética de adsorção do material adsorvente oriundo da casca de arroz com o óleo lubrificante, foi realizada uma comparação dos termos  $q_t/t$ . A escolha do método mais apropriado foi aquele que apresentou um melhor coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

### **6.9.1 Modelos Cinéticos**

Nas Figuras 18, 19, 20 e 21 são apresentadas as curvas cinéticas da adsorção com os respectivos ajustes dos modelos cinéticos utilizando os adsorventes, casca de arroz sem tratamento, com tratamento térmico, ácido e básico, respectivamente.

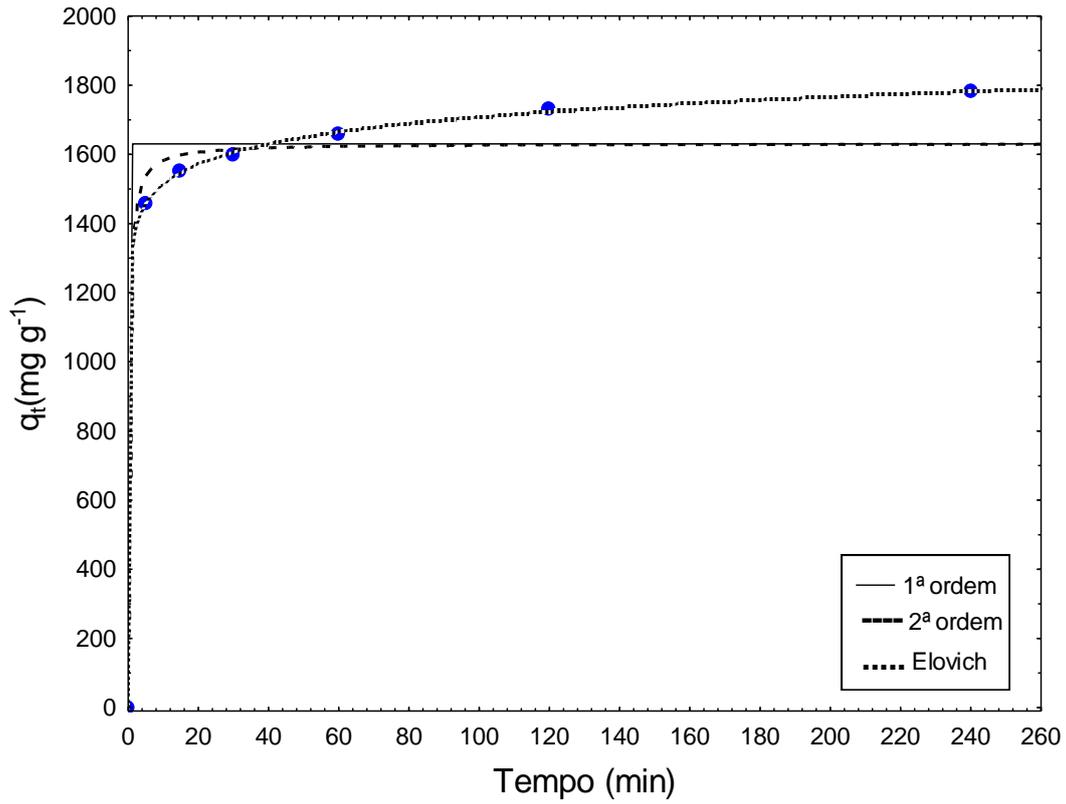


Figura 18: Cinética da adsorção arroz sem tratamento.

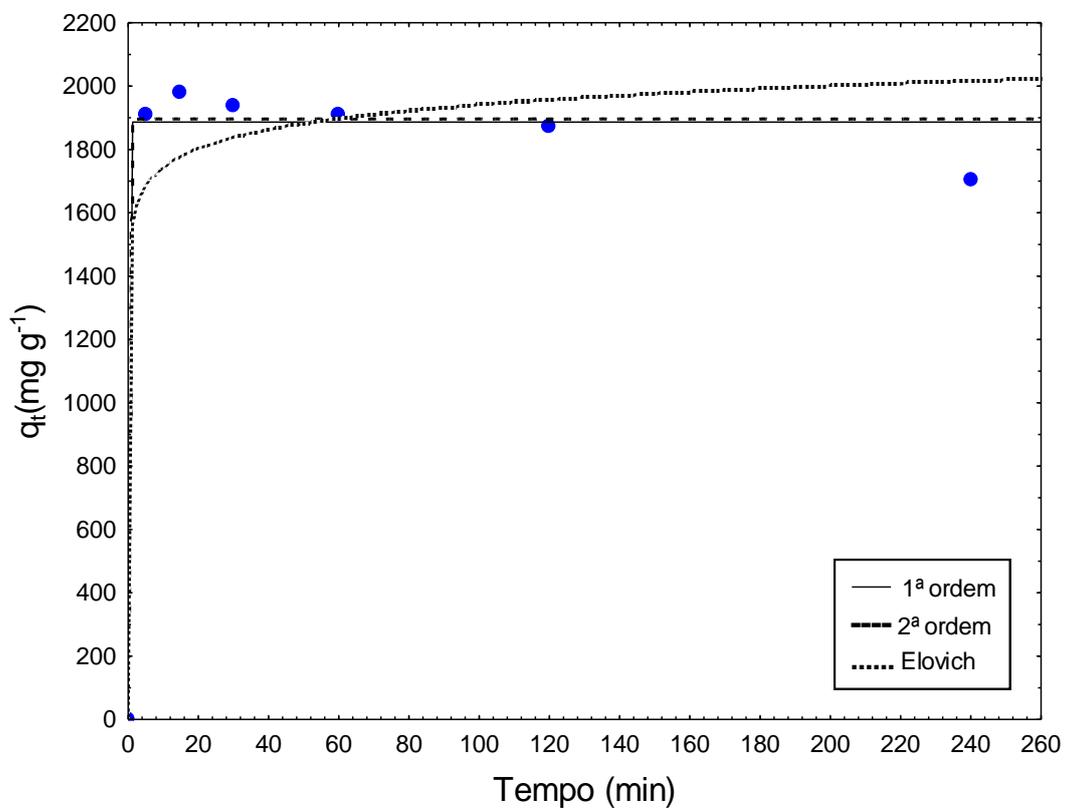


Figura 19: Cinética da adsorção arroz com tratamento térmico.

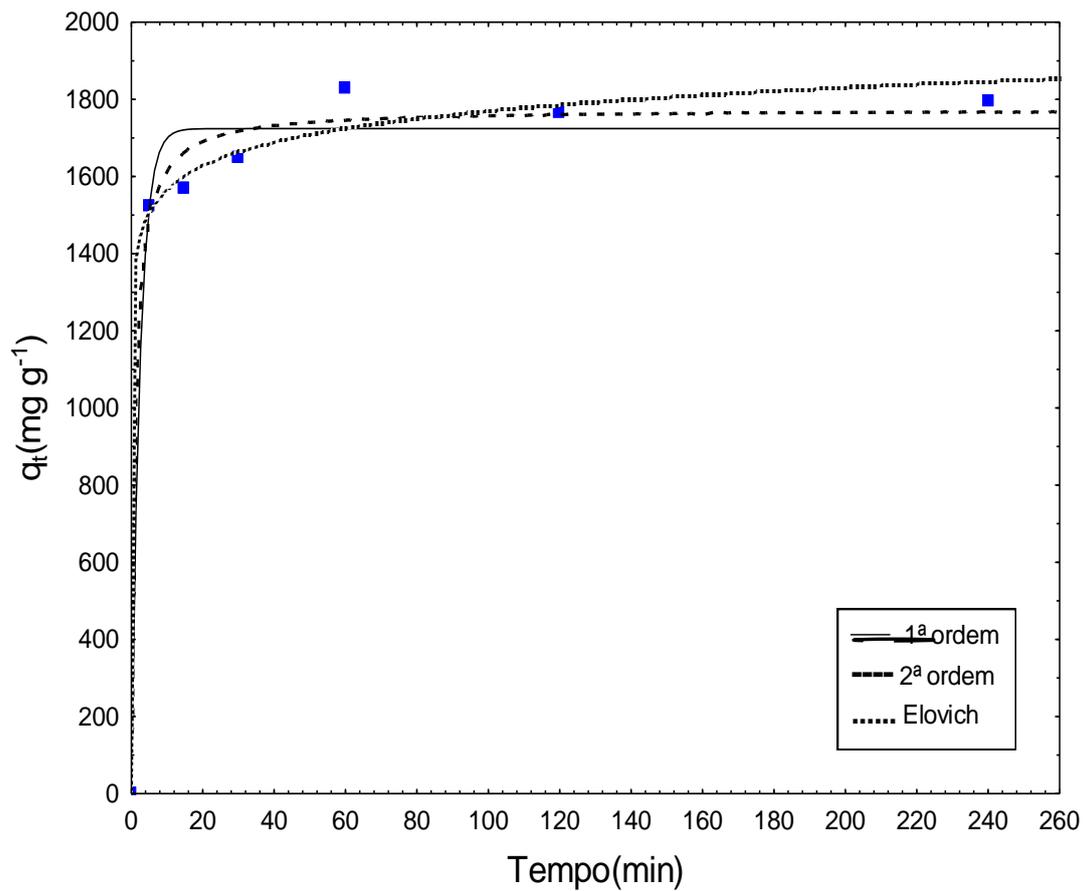


Figura 20: Cinética da adsorção arroz com tratamento ácido.

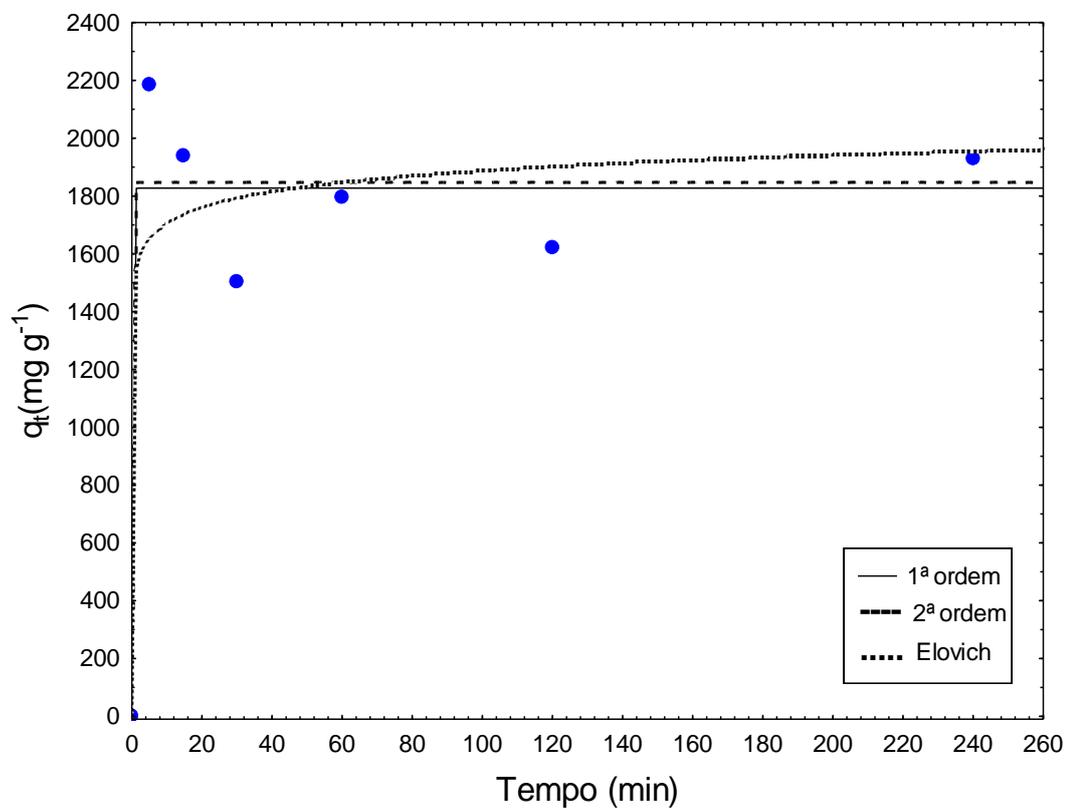


Figura 21: Cinética da adsorção arroz com tratamento básico.

A adsorção ocorreu rapidamente para todos os adsorventes estudados, obtendo-se nos primeiros 5 minutos de adsorção, 88, 99, 84 e 83% das capacidades máximas de adsorção para os adsorventes casca de arroz sem tratamento, com tratamento térmico, ácido e básico, respectivamente.

Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich foram ajustados às curvas cinéticas e os resultados são apresentados na Tabela 4.

Baseando-se nos maiores valores de  $R^2$  e nos menores valores de EMR, pode ser observado que todos modelos se ajustaram adequadamente para representar a cinética de adsorção. No entanto, os modelos de Elovich pseudossegunda ordem foram os que apresentaram os melhores resultados.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos de adsorção

	Material			
	Sem tratamento	Térmico	Ácido	Básico
<b>Pseudoprimeira ordem</b>				
$q_1(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1630,0	1886,0	1724,0	1827,0
$k_1(\text{min}^{-1})$	220,04	10,00	0,42	6,10
$R^2$	0,970	0,985	0,981	0,905
EMR(%)	4,98	3,05	3,87	9,06
<b>Pseudosegunda ordem</b>				
$q_2(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1631	1886	1775	1827
$k_2 \times 10^3(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	1,968	51,9	0,56	8,49
$R^2$	0,981	0,985	0,990	0,905
EMR(%)	3,72	3,05	2,84	9,06
<b>Elovich</b>				
$a(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0,012	0,012	0,011	0,013
$b \times 10^7(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	53,8	57,3	48,1	252,0
$R^2$	0,999	0,933	0,994	0,845
EMR(%)	0,24	7,23	1,97	10,82

### 6.10 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Conforme a figura 21, gerada pela tabela apresentada no anexo G, conclui-se que a adsorção de óleo expressa em termo de matéria orgânica foi máxima nos primeiros 5 minutos para o tratamento básico. Após este período ocorre o fenômeno de dessorção, que para o tratamento básico é irreversível, demonstrado pelo aumento da concentração de DQO na solução a taxa constante até atingir a concentração inicial.

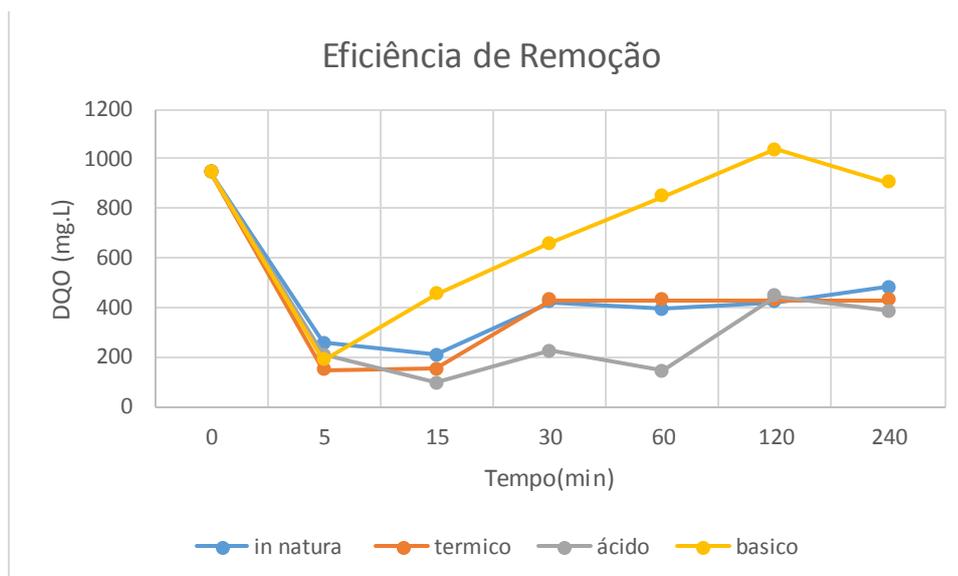


Figura 21: Eficiência de Remoção

Os materiais adsorventes que passaram pelos tratamentos ácido, térmico e o material adsorvente in natura, atingem a capacidade máxima de adsorção em 30min, período que o sistema atinge o equilíbrio cinético, ou seja, a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção. No equilíbrio o material com tratamento ácido, térmico e in natura obtiveram a máxima capacidade de adsorção, obtendo no equilíbrio eficiência de remoção de DQO de 76,44%, 54,46 % e 55,20%, respectivamente.

A diferença na eficiência entre os materiais que sofreram tratamentos e material adsorvente in natura pode ser relacionada com a hidrólise do óleo. Pode se dizer que o material adsorvente com tratamento básico favoreceu a alcalinização da solução, desta forma favorecendo também a hidrólise de óleo, aumentando a concentração da DQO em solução e a tendência a permanecer dissolvida. Por isso a fraca interação entre a superfície de casca tratada com hidróxido de sódio com o adsorbato.

Já para os outros materiais utilizados, proporcionou uma adsorção mais seletiva, ou seja, possivelmente fragmentou a matéria orgânica em duas frações: uma hidrofóbica (maior parte do fracionamento e passível de adsorção pelo material in natura, pelo material tratado termicamente e material com ácido clorídrico ou a interação superfície adsorvato que pode ser química ou covalente) e outra hidrolisada ou solúvel em água (fração não suscetível a adsorção).

Segundo Aquino et al (2006), compostos hidrofóbicos tendem a apresentar DQO muito menor pois fica aderida na superfície de sólidos.

### **6.11 Fitotoxicidade**

Os índices de germinação foram comparados com o padrão de H<sub>2</sub>O, gerando um IG de 1 ou 100%, sendo esse o padrão referente a 100% de germinação. (Figura 22)

Os tratamentos utilizando a casca in natura apresentaram os menores índices de germinação com médias entre 70%, no tempo 60 minutos, e 108%, no tempo 15 minutos. O tempo de 30 minutos apresentou índice de germinação inferior aos demais tempos de contato, o que pode ser justificado por algum erro durante a análise ou por alguma anomalia nas sementes utilizadas nesse tempo.

O tratamento térmico apresentou os melhores índices de germinação, com índices superiores a 100% em 3 dos tempos analisados. O tempo de 60 minutos apresentou índice de 21%, sendo o único tempo com germinação inferior a 80%.

O tratamento ácido apresentou índices de germinação superiores a 100% nos dois primeiros tempos de contato, posteriormente ocorreu uma diminuição nos valores e, no tempo de contato de 60 minutos o índice de germinação foi igual a zero, o que pode ter sido ocasionado por alguma contaminação da amostra ou no preparo das placas visto que não ocorreu nenhum crescimento das radículas em nenhuma das 3 placas analisadas.

Já no tratamento básico apenas o último tempo, 240 minutos, apresentou índice de germinação superior a 100%. Os tempos de contato de 5 e 15

minutos apresentavam, respectivamente, 75% e 46% de germinação, sendo os menores valores encontrados nesse tratamento. Os demais tempos apresentaram índices de germinação entre 80% e 100%.

De acordo com Zucconi et al (1981) a ausência de fitotoxicidade só seria atingida com índices de germinação acima de 50%. Saviozzi et al (1992) afirma que seria preciso índices de germinação entre 80% e 90% para considerar a estabilidade do material orgânico. Independente da divergência em relação aos valores mínimos recomendados para os índices de germinação, os estudos recentes tendem adotar índices mais elevados, com o objetivo de elevar a biossegurança.



Figura 22: Germinação de sementes de pepino e alface.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.

A casca de arroz, sendo um material residual, mostrou-se capaz de ser reutilizada para diversos fins. Quando utilizada como material adsorvente, pode ser muito bem empregada na indústria de óleo e gás, a fim de evitar danos ambientais de grandes proporções.

A casca de arroz é um promissor adsorvente de compostos orgânicos ou óleo de efluentes, devido ao elevado percentual de remoção. No entanto, a partir da cinética, o processo de tratamento de efluentes pode ser interrompido aos 15 minutos, visto que os valores de DQO residual em solução são de 208, 150,94 e 94,92 mg/L, correspondendo a percentual de remoção de 77,95%, 84% e 89,93% para a casca in natura, tratada termicamente e com tratamento ácido respectivamente.

Levando em consideração adsorção total, a casca que sofreu tratamento básico e a casca in natura apresentam resultados consideráveis, 5,16 e 6,15 g/g de adsorção, respectivamente. Quando comparadas a outros materiais de baixo custo como a *Salvinia* sp. Rubio et al. (2004) indicam que os valores de sorção desse material podem variar de 8,3 g a 10,8 g de óleo adsorvido por grama de biomassa, porém esse resultado vai depender do tipo de óleo.

Quando comparada a capacidade de adsorção em meio aquoso, a casca de arroz que passou por um tratamento básico apresentou resultados bastante significativos nos primeiros 5 minutos de contato. Ocorreu uma adsorção média de 2,18 g/g, que no contexto do experimento, representou uma adsorção de 100% do óleo disperso no meio aquoso. Minozzo (2007) ao tratar a casca de arroz com NaOH, tendo o objetivo de melhorar seu potencial como adsorvente do corante azul de metileno em meio aquoso, obteve a capacidade de adsorção da ordem de 65,0 mg/g e para a casca in natura de 52,2 mg/g.

Alguns estudos ainda podem ser realizados, tanto para maximizar sua capacidade de adsorção, quando a associando com outros objetos e formas. Podendo garantir um melhor rendimento.

Para trabalhos futuros seria interessante o uso da casca em sistemas de filtros, empacotamentos e telas, além de reuso e sistemas fechados de circulação. Pode-se pensar também em diferentes concentrações de óleos além de diferentes concentrações de tratamentos.

Pode-se verificar a eficiência em sistemas de diferentes fluxos e diferentes temperaturas.

## 8. BIBLIOGRAFIA.

ABQRS - **Associação Brasileira de Química no Rio Grande do Sul.**

Disponível em: <https://abqrs.com.br/>. Acessado em julho de 2018.

AGRAFIOTI, E.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. **Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge.** Journal of Environmental Management, v. 133, p. 309–14, 2014.

ANP – **Agência Nacional do Petróleo.** Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acessado em janeiro de 2019.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21 ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 1009p.; Washington D.C, 1999.

AQUINO, S. F. DE; SILVA, S. DE Q.; CHERNICHARO, C. A. L. P. **CONSIDERAÇÕES PRÁTICAS SOBRE O TESTE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) APLICADO A ANÁLISE DE EFLUENTES ANAERÓBIOS.** Engenharia Sanitária Ambiental, v. 11, n. 4, p. 295–304, 2006.

BAIRD, C.; **Química Ambiental**, 2a ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

BARROS, M. A. S. D. **Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos**, tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2003.

BEVILAQUA, D. B. **Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz.** 2010. 87p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil, 2010.

BOHLKE NETO, L. A.: **Uso de casca de arroz para adsorção de óleo lubrificante mineral.** Universidade Federal de Pelotas, 2017. Trabalho de conclusão de Curso. Pelotas, RS, Brasil.

BOSENBECKER, M. W.; CHOLANT, G. M.; CROCHE, S. R. C.; MARINI, J.; DE OLIVEIRA, A. D.: **avaliação das propriedades mecânicas de materiais compósitos com matriz de polietileno de alta densidade utilizando como carga a celulose obtida a partir da casca de arroz.** 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 04 a 08 de Novembro de 2018, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** Universidade Federal de Uberlândia, 2006. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeções do Agronegócio Brasil 2013/2014 a 2023/2024 Projeções de longo prazo.** 5ª edição. Ano 2014. Disponível em <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/projecoes\\_2013-2014\\_2023-2024.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/projecoes_2013-2014_2023-2024.pdf)>.

CALLISTO, M. & GONÇALVES, J.F.Jr.. **A vida nas águas das montanhas.** Ciência Hoje 31 (182): 68-71. 2002.

CANCHUMANI, G. A. J. **Óleos lubrificantes usados: um estudo de caso de avaliação de ciclo de vida do sistema de rerrefino no Brasil.** 2013. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CANEVALORO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** Artiber Editora, 2004.

CARNEIRO, C. N. et al. **Rendimento do óleo extraído de cascas de arroz *Oryza sativa* L. beneficiado na cidade de Boa Vista - RR.** In: 61 Reunião Anual da SBPC, 2009, Manaus. Amazônia Ciência e Tecnologia, 2009.

CARVALHO, M. **Efeitos do Lubrificante e Aditivo na Economia de Combustível Diesel.** 2010. Dissertação, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CARVALHO, A. P. M. G. **Casca de arroz como adsorvente para extração de micotoxinas em cebola.** Rio Grande - RS, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande, 2011. Dissertação (Mestrado), Escola de Química e Alimentos, Programa de Pós Graduação em Química Tecnológica e Ambiental.

CESSA, R. M. A.; CELI, L; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E.: **área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos.** R. Bras. Ci. Solo, 33:1153-1162, 2009.

CRAPEZ, M.A.C.; BORGES, A.L.N.; BISPO, M.G.S. & PEREIRA, D.C. 2002. **Biorremediação: tratamento para derrames de petróleo.** Ciência hoje, 30: 179.[

CETESB. **Principais Acidentes Internacionais.** São Paulo, 2013. <http://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/53/2013/12/Principais-acidentes-internacionais.pdf>.

CONDON J. B.: **Surface Area and Porosity Determination by Physisorption. Measurements and Theory**, 1<sup>st</sup> Ed. Elseveyer, 2006.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio ambiente, disponível em: [www.mma.gov.br/port/conama](http://www.mma.gov.br/port/conama). Acessado em dezembro de 2018

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M.; **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental** 1999, 4, 71.

CORSEUIL, H.; MORENO, F. N.; WATER Res. 2001, 35, 3013.

CURBELO, F. D. S.; **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal – RN, Brasil. 2002.

DE SOUZA, E. S. E TRIGÜIS, J. A./ Geochem. Brasil., 20(1)026-037,2006  
E. J. MILANI, J. A. S. L. BRANDÃO, P. V. ZALÁN & L. A. P. GAMBOA. **Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas**. Revista Brasileira de Geofísica, Vol. 18(3), 2000.

EL-FADEL M., KHOURY R. **Strategies for vehicle waste-oil management: a case study**, *Resources, Conservation and Recycling* v. 33, n. 2, pp. 75–91, 2001.

EL GEUNDI, M. **Mass Transfer Processes During Colour Removal from Effluents Using Adsorption Techniques**. 1987.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, v.105, p. 314-320, 2011.

FAO, **Food and Agriculture Organization**. Disponível em: <http://www.fao.org/home/en>. Acessado em março de 2019.

FARIA, V. W. **Nanopartículas de Iridio Suportadas em Membrana Polimérica Aplicadas em Reações de Hidrogenação**, Dissertação de mestrado, 2014. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande – RS, Brasil

FINGAS, M.F., FIELDHOUSE, B., MULLIN, J. (1998) **Studies of water-in-oil emulsions: Stability and oil properties**. In: Proc.21th Artic and Marine Oil spill Program Technical Seminar 1: 1-25.

FINGAS, M.F. (1998) **The chemistry and physics of oil behaviour at sea: Weather ingand incorporation into spill models**. Australian U.N. Workshop, 22p.

FOGHT, J. 2008. **Anaerobic Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons: Pathway sand Prospects** *Journal of Molecular and Microbiology and Biotechnology*, 15: 93-120.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. **Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific áreas of solids.** *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

GESAMP. **Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution - Surveillance and assessment of marine environmental conditions.** GESAMP STATEMENT OF 1998. 2001.

GOMES, V.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S.: **principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno** *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa.** 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

GREGG, S.J. E SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** Academic Press Inc. London, 2nd edition, 1982.

HEO, Y. J.; PARK, S. J. **Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 31, p. 330–334, 2015.

HO, Y.S.; MCKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat.** *Chemical Engineering Journal*, v 70, 1998, pg. 115-124.

HOUSTON, D. F.; **Rice Chemistry and Technology**, American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul: USA, 1972.

ITOPF. The International Tanker Owners Pollution Federation. **Effects of Marine Oil Spills.** Fate and Effects. ITOFF. 2002.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, A.. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.** *Quím. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. **Colour removal from synthetic dye waste water using a bioadsorbent.** *Water, Air and Soil Pollution*, v. 120, n. 3-4, p. 283-294, 2000.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M.; BIORRESOUR. *Technology* .2006, 97, 104.

LANGMUIR, I.: **THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM.** *Journal of the American Chemical Society* 40 (9), 1361-1403. 1918

MAGALHÃES, M. A.; LO MONACO, P. A. V.; DE MATOS, A. T.: **uso de filtros orgânicos na remoção de óleos e graxas presentes na água residuária de suinocultura.** *Engenharia na agricultura, viçosa - mg*, V.21 N.4, p 387-39,5 julho / agosto 2013.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. **Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz.** In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DA UNESP, 13. Bauru, SP. Anais eletrônicos. Bauru: UNESP, 2006. Disponível em:  
[http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais\\_13/artigos/124.pdf](http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf)

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces.** New York: John Wiley & Sons, 1996. 804 p.

MINOZZO, K. P. BIORREMEDIAÇÃO: **RETENÇÃO DE ÓLEO COM MACRÓFITA AQUÁTICA *Salvinia sp.*** Centro Universitário La Salle, 2007. Trabalho de Conclusão de Curso.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C.; J. HAZARD. MA-ter.2005, 17, 207.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R.A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. **'Waste' CoirPith – a Potencial Biomass for the Treatment of Dyeing Waste waters.** *Biomass & Bioenergy*, n. 21, p. 477-483, 2001.

OLIVEIRA, R. F.; FERIS, L. A. . **Adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo.** In: 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2014, Bento Gonçalves. Trabalhos técnicos - 4º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, 2014.

O'NEILL, A.; ARAÚJO, R.; CASAL, M.; GUEBITZ, G.; CAVACO-PAULO, A. **Effect of the agitation on the adsorption and hydrolytic efficiency of cutinases on polyethylene terephthalate fibres.** *Enzyme and Microbial Technology*, v. 40, p. 1801–1805, 2007.

PATRÍCIO, J. S.;HOTZA, D.; DE NONI JÚNIOR, A. **Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais**. Cerâmica 60(354):171-178. 2014.

PENHA, R. S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J. J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. **Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>)** Rev. Virtual Quim. |Vol 8| |No. 3| |588-604|

POHNDORF, R. S.; T. R. S. CADAVAL, JR.; PINTO, L. A. A., "Kinetics and Thermodynamics Adsorption of Carotenoids and Chlorophylls in Rice Bran Oil Bleaching", **Journal of Food Engineering**, v. 185, p.9-16, 2016.

PINHEIRO, A. C.; GAIDZINSKI, R.; DE SOUZA, V. P.: **Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense**. XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM. 2007

RAHMAN, I.; SAAD, B.; SHAIDAN, S.; SYA, R. E. S. **Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical– thermal process**. Bioresource Technology, v. 96, p. 1578–83, 2005.

RAVIKOVITCH, P. I.; VISHNYAKOV, A.; RUSSO, R.; NEIMARK, A. V. **Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> Adsorption Isotherms**. Langmuir, v. 16, p. 2311-2320, 2000.

RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H.; RIBEIRO, T. M. H.; COSTA, C.; KALFEZ, C. A. **Plantas aquáticas: sorventes naturais**. Ciência Hoje, São Paulo-Brasil, v. 35, n. 205, p. 68-71, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984 p. 1 – 13, 221 – 270.

SANTELICES, B.; CANCINO, J.; MONTALVA, B.; PINTO, R. & GONZALES, E. **Estudios ecológicos em la zona costera afectada por contaminacion del "Northern Breeze"**. II - Comunidades de playas de rocas. Medio Ambiente, 2(2): 65 - 83. 1977.

SAVIOZZI, A.; LEVI-MINZI, R.; RIFFALDI, R.; BENETTI, A. **Evaluating garbage compost**. BioCycle, Emmaus, v.33, p.72-75, 1992.

SCAGLIONI, P. T.; FURLONG, E. B. **Rice husk as an adsorbent: A new analytical approach to determine aflatoxins in milk**. *Talanta*, v. 152, p. 423–431, 2016.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

SCHNEIDER, L. T. *et al.* **Potencial da utilização de casca de arroz in natura no processo de tratamento de óleo residual**. XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Fortaleza - CE. **Anais**. 2014. p. 8.

SEO, J.; KEYN, Y & LI, Q.X. 2009. **Bacterial Degradation of Aromatic Compounds**. *International Journal of Environmental Research and Public Health* . 6: 278-309.

SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M.G. F.; SILVA, M. G. C. **Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito**. *Cerâmica* 55:11-17. 2009

SILVEIRA, E. L. C.; DE CALAND, L. B.; DE MOURA, C. B. R.; MOURA, E. M. **Química Nova**, Vol. 29, No. 6, 1193-1197, 2006

SOHN, H. **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou contaminados**, São Paulo, GMP/SENAI, 2011.

SZEWCZYK, Susana Beatrís Oliveira. **Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar**. FURG, Rio Grande, 2006.

TARLEY, R. T.; FERREIRA, S. L. C.; ARRUDA, M. A. Z.; *Microchem. J.* 200477, 163.

TARLEY, C.R.T., FERREIRA, S.L.C., ARRUDA, M.A.Z. **Use of modified rice husks as a natural solidads or bent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS**. *Microchemical Journal*, 77, p.163-175, 2004.

TARLEY, C.R.T., ARRUDA, M.A.Z. **Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents**. *Chemosphere*, 54, p. 987-995, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S.; **Química Nova**, 2004, 27, 441.

TIQUIA, S. M. TAM, N. F. Y. **Elimination of phytotoxicity during cocomposting of spent pig-manure sawdust litter and pig sludge**. *Bioresource Technology*, n.65, p. 43-49, 1998.

UZUNOV, I.; UZUNOVA, S.; ANGELOVA, D.; GIGOVA, A. **Effects of the pyrolysis process on the oil sorption capacity of rice husk**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 98, p. 166–176, 2012.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. **Arroz: composição e características nutricionais**. Cienc. Rural, Santa Maria, v. 38, n. 4, Aug. 2008

WIDDEL, F. & RABUS, R. 2001. **Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons**. Current Opinion in Biotechnology, 12: 259-276.

WILLING A. **Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products**. Chemosphere v. 43, pp. 89-98, 2001.

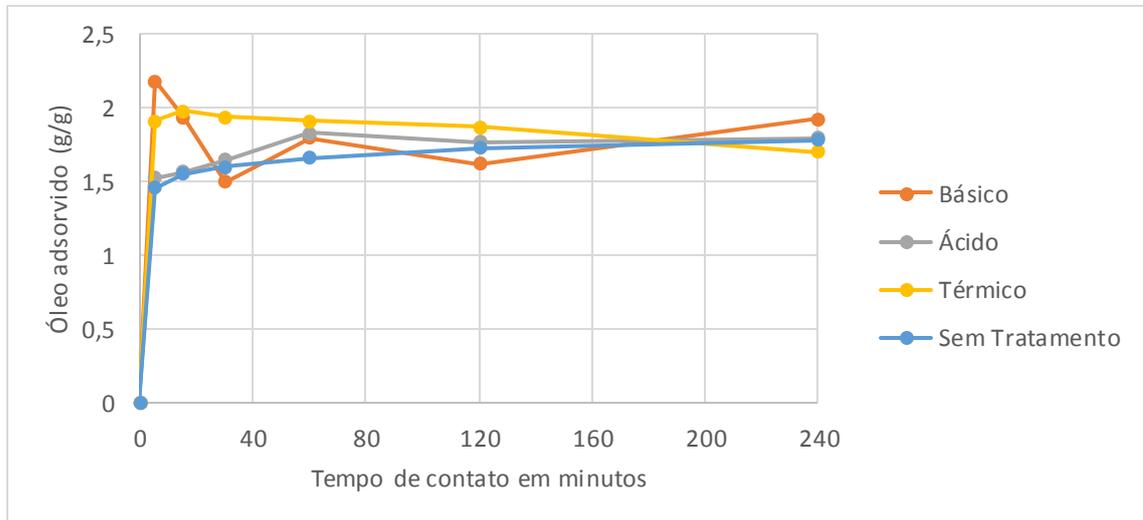
WU, F. C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. Chemical Engineering Journal. 150 (2009) 366-373.

ZAMBONI, G. E., Óleos Básicos. Lubes em foco, Rio de Janeiro, nº 5, 2008. Disponível em: <<http://www.lubes.com.br/revista/ed05n03.html>>. Acessado em novembro de 2018

ZUCCONI, F., PERA, A., FORTE, M., DE BERTOLDI, M., **Evaluating toxicity of immature compost**. Biocycle 22, 54e57. 1981

## Anexo A

Comparativo do material adsorvente:



## Anexo B

Tabela 7 Modelos cinéticos

t (min)	In Natura			Tratamento Térmico			Tratamento Básico			Tratamento Ácido		
	qt experimental (g/g)	qt modelo (g/g)	Erro modelo (%)	qt experimental (g/g)	qt modelo (g/g)	Erro modelo (%)	qt experimental (g/g)	qt modelo (g/g)	Erro modelo (%)	qt experimental (g/g)	qt modelo (g/g)	Erro modelo (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	1,46	1,11	23,90	1,91	0,95	50,38	2,18	0,97	55,39	1,52	1,38	9,73
15	1,55	1,49	4,04	1,98	1,35	32,04	1,94	1,44	25,44	1,57	1,64	-4,23
30	1,60	1,63	-1,91	1,94	1,50	22,44	1,50	1,64	-9,44	1,65	1,72	-4,34
60	1,66	1,71	-3,04	1,91	1,60	16,46	1,80	1,76	1,80	1,83	1,76	3,71
120	1,73	1,75	-1,26	1,88	1,65	12,09	1,62	1,83	-13,13	1,77	1,78	-0,94
240	1,78	1,78	0,35	1,70	1,68	1,65	1,93	1,87	3,08	1,80	1,80	0,01

## Anexo C



### BOLETIM TÉCNICO

#### MOTOR'S GOLDEN SJ – 20W50

##### Descrição

**Motor's Golden** óleo lubrificante de base mineral multiviscoso para uso em motores a gasolina, etanol, bicombustível e GNV.

Disponível no grau de viscosidade SAE 20W50 e nível de desempenho API SJ.

##### Informações

**Motor's Golden** proporciona partidas rápidas mesmo sob baixas temperaturas e controla a formação de depósitos no motor, previne o desgaste excessivo e a corrosão. Contém aditivos detergente, dispersante, melhorador de índice de viscosidade e da fluidez antiespumante e antidesgaste.

##### Aplicação

**Motor's Golden** é recomendado para motores de veículos leves de fabricação nacional movidos gasolina, etanol, bicombustível e GNV.

Siga as recomendações do fabricante do veículo.

#### ANÁLISES TÍPICAS\*

ANÁLISES TÍPICAS	MÉTODOS	RESULTADOS
Cor ASTM	ASTM D 1500 / NBR 14483	4,5
Corrosividade ao Cobre, 3h a 100 °C	ASTM D 130 / NBR 14359	1b máx.
Densidade relativa a 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	NBR 14065	0,870
Índice de viscosidade	ASTM D 2270 / NBR 14358	118
Ponto de Fluidez, °C	ASTM D 97 / NBR 11349	-21
Ponto de Fulgor, °C	ASTM D 92 / NBR 11341	226
Viscosidade cinemática, mm <sup>2</sup> /s (cSt), 40 °C	ASTM D 445 / NBR 10441	106
Viscosidade cinemática, mm <sup>2</sup> /s (cSt), 100 °C	ASTM D 445 / NBR 10441	12.5 a 16.3

\*As análises típicas não são consideradas especificação do produto. Para informações mais precisas consulte nossa assistência técnica.

O óleo lubrificante usado ou contaminado é um resíduo perigoso. Quando descartado no meio ambiente provoca contaminação dos corpos de água e do solo por metais pesados, causando danos à saúde de pessoas e outras formas de vida. O óleo usado e a embalagem são recicláveis. A Lubri Motor's recebe os óleos residuais e as embalagens usadas. Em caso de dúvidas consulte-nos. Preservar o meio ambiente é responsabilidade de todos

Responsável Técnica: Isabel Cristina Pedro – CRQ 04401183  
IV Região – Tel (xx14) 3283-8080

## ANEXO D

Tabela 8: Eficiência de Remoção da DQO

Eficiência de remoção								
Tempo	In natura	Térmico	Ácido	Básico	In natura	Térmico	Ácido	Básico
0	943,4	943,4	943,4	943,4	0	0	0	0
5	256,00	148,15	207,41	188,68	72,86	84,30	78,01	80
15	208,00	150,94	94,92	453,29	77,95	84,00	89,94	51,95
30	422,64	429,63	222,22	660,38	55,20	54,46	76,44	30
60	392,45	429,60	144,00	849,06	58,40	54,46	84,74	10
120	422,64	429,63	444,44	1037,74	55,20	54,46	52,89	0
240	483,02	429,63	385,19	906,57	48,80	54,46	59,17	3,90