

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE LODO BIOLÓGICO: INFLUÊNCIA DO COT E DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA POROSIDADE

PRODUCTION AND APPLICATION OF ACTIVATED CARBON FROM BIO-SLUDGE: TOC AND HUMIC SUBSTANCES INFLUENCE IN POROSITY

* Tatiana Yuri Ramos Oda¹
Ana Augusta Passos Rezende¹
Rita de Cássia Superbi Sousa²
Charles Luís da Silva³
Cláudio Mudadu Silva⁴
Alex Cardoso Pereira¹

Recibido el 20 de julio de 2020. Aceptado el 13 de abril de 2021

Abstract

The bio-sludge carbonaceous matrix provides an expectation that adsorbents can be produced from the residue. The objective of this study was to analyze the organic matter influence on the porosity of activated carbons produced from textile (LT) and recycled paper (LP) industries bio-sludge and evaluate its applicability through methylene blue (MB) adsorption. The activated carbons were denominated LTA and LPA. The bio-sludge organic matter was analyzed by determining the total organic carbon (TOC), fulvic acids (FA) and humic acids (HA). LP presented TOC 9.77%, FA 4.12% and HA 2.07%. LT presented higher levels of the parameters: TOC 31.25%, FA 12.64% and HA 3.21%. As obtained by the infrared spectroscopy analysis, LT and LP presented oxygenated surface groups, however, LT presented a greater amount of the groups. Thus, the higher amount of oxygenated groups on the surface of LT is related to the material's higher FA content. The LTA presented higher iodine number (959 mgI₂/g) than LPA (234 mgI₂/g). The results indicate that the organic matter content relates to the porosity development, being that higher levels of TOC and FA resulted in a better-developed pores. From the adsorption experimental equilibrium data, it was observed that LTA was more effective in removing MB than LPA. The chemical properties of the materials influenced the adsorptive behavior, however, the surface area contributed more decisively to the adsorption capacity.

Keywords: *biological sludge, activated carbon, organic matter, humic substances, adsorption.*

¹ Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

² Departamento de Química e Engenharia Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

³ Departamento de Engenharia de Produção e Mecânica, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

* *Autor correspondente:* Departamento de Engenharia Civil - Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n - Campus Universitário, Viçosa - Minas Gerais, 36570-000, Brasil. Email: tatiana.oda@ufv.br

Resumo

A matriz carbonácea dos lodos biológicos fornece uma expectativa de que adsorventes podem ser produzidos a partir do resíduo. O objetivo deste estudo foi analisar a influência da matéria orgânica na porosidade de carvões ativados produzidos a partir de lodos de indústrias têxtil (LT) e de papel reciclado (LP) e avaliar sua aplicabilidade através da adsorção de azul de metileno (AM). Os carvões ativados foram denominados LTA e LPA. A matéria orgânica dos lodos foi analisada através da determinação do carbono orgânico total (COT), dos ácidos fúlvicos (AF) e dos ácidos húmicos (AH). LP apresentou 9.77% COT, 4.12% AF e 2.07% AH. LT apresentou teores mais altos dos parâmetros: COT 31.25%, AF 12.64% e AH 3.21%. Conforme obtido pela análise de espectroscopia no infravermelho, LT e LP apresentaram grupos superficiais oxigenados, no entanto, LT apresentou maior quantidade dos grupos. Assim, a maior quantidade de grupos oxigenados na superfície do LT relaciona-se ao maior conteúdo de AF do material. LTA apresentou maior número de iodo (959 mgI₂/g) em relação ao LPA (234 mgI₂/g). Os resultados indicam que o teor de matéria orgânica está relacionado ao desenvolvimento da porosidade, sendo que teores mais elevados de COT e AF resultaram em poros mais bem desenvolvidos. A partir dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção, observou-se que o LTA foi mais eficaz na remoção do AM em relação ao LPA. As propriedades químicas dos materiais influenciaram o comportamento adsorptivo, no entanto, a área superficial contribuiu mais decisivamente para a capacidade de adsorção.

Palavras chave: lodo biológico, carvão ativado, matéria orgânica, substâncias húmicas, adsorção.

Introdução

O lodo biológico proveniente do tratamento de efluentes consiste em um resíduo de natureza predominantemente orgânica. O gerenciamento e tratamento de lodo é um processo oneroso que pode corresponder a 50% do custo total do tratamento de águas residuárias (Campbell, 2000). Várias tecnologias são comumente utilizadas para gerenciamento e tratamento de lodo: aplicação no solo, compostagem, disposição em aterro, digestão anaeróbica e incineração (Zhang *et al.*, 2014; Jaria *et al.*, 2017). A opção mais usual consiste na disposição dos lodos em aterros. O gerenciamento sustentável da elevada quantidade de resíduos destinados aos aterros, a fim de prevenir poluição ambiental imediata e futura, constitui um desafio expressivo e imediato (Adelopo *et al.*, 2018). Assim, o aumento da geração de lodo biológico, acompanhado das limitações ambientais e financeiras relacionadas à sua disposição, acarretam na necessidade de se buscar métodos sustentáveis de uso e valorização do resíduo.

Uma alternativa emergente consiste no uso do lodo biológico como material precursor para a produção de carvão ativado. A matriz carbonácea do lodo biológico proporciona uma expectativa de que bons adsorventes serão produzidos a partir do resíduo, considerando-se que parcela da matéria orgânica volatiliza durante o processo de carbonização e forma uma estrutura rudimentar de poros (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006; Wen *et al.*, 2011). Na ativação, a porosidade desenvolve-se e representa uma das principais características de um carvão ativado. Do ponto de vista econômico, a conversão do lodo biológico em carvão ativado torna-se vantajosa uma vez que ocasiona a valorização do resíduo (podendo tornar-se uma nova cadeia produtiva).

Do ponto de vista ambiental, a conversão de lodo em adsorventes é uma via promissora, não apenas por solucionar o problema de poluição secundária causada por disposição inadequada, mas também por permitir sua reutilização no tratamento de vários compostos (Xu *et al.*, 2015).

Sabe-se que a matéria orgânica se relaciona à adequabilidade de um material carbonáceo como material precursor para produção de carvão ativado, no entanto, análises mais específicas em relação a este parâmetro não são comumente realizadas, sendo que, usualmente, as análises se restringem à determinação do teor de voláteis (Smith *et al.*, 2009). Segundo Méndez *et al.* (2005), a matéria orgânica possui um importante papel no processo de carbonização de lodos de esgotos devido às suas transformações físicas e químicas que ocorrem durante o tratamento térmico. As substâncias húmicas, compostas pelos ácidos fulvicos (AF) e húmicos (AH), são os produtos das transformações bioquímicas dos resíduos de plantas e animais e compreendem a maior fração do carbono orgânico dos sistemas terrestres e aquáticos (Iakimenko *et al.*, 1996). Substâncias húmicas podem ser encontradas em resíduos obtidos da decomposição da matéria orgânica, logo, espera-se que estejam presentes no lodo biológico (Iakimenko *et al.*, 1996). De acordo com Gascó *et al.* (2005a), a matéria orgânica possui relação com o desenvolvimento da porosidade, sendo atribuído aos AF um importante papel no decorrer da carbonização do lodo de esgoto. Gascó *et al.* (2005a) mostraram que maiores porosidades foram obtidas para lodos que apresentaram baixas relações AH/AF.

Uma análise mais detalhada da matéria orgânica deve ser realizada a fim de entender-se melhor a influência da matéria orgânica nos carvões produzidos a partir de lodo biológico. Estudos envolvendo este tópico restringem-se à utilização de lodo biológico proveniente do tratamento de efluentes domésticos (Gascó *et al.*, 2005a,b; Mendéz *et al.*, 2005). A utilização de lodo industrial como material precursor para produção de carvão ativado é escassa (Smith *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2015) e, no entendimento dos autores, não são encontradas na literatura análises da influência da matéria orgânica na porosidade de carvões ativados produzidos a partir de lodos industriais. O objetivo do presente trabalho foi analisar a influência da matéria orgânica nos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico proveniente de indústrias têxtil e de papel reciclado e avaliar sua aplicabilidade por meio de estudos de adsorção com o corante azul de metileno. Este trabalho baseia-se na dissertação de mestrado do primeiro autor (Oda, 2017) e apresenta parte dos resultados relevantes da pesquisa realizada.

Metodologia

Coleta e preparo dos materiais precursores

Os lodos biológicos provenientes do tratamento secundário de efluentes de indústrias têxtil (LT) e de papel reciclado (LP) foram coletados após desaguamento em centrífuga mecânica. Os materiais foram secos e moídos até apresentarem granulometria inferior a 2 milímetros (Oda, 2017).

Produção dos carvões ativados

Porções de LT e LP foram impregnadas com solução de KOH na proporção de 3:1 (KOH:lodo, em massa) durante 1 hora a 60 °C e secas em estufa a 105 °C, conforme apresentado por Oda (2017). Em seguida, as porções foram carbonizadas de acordo com a metodologia proposta por Gascó *et al.* (2005a,b), sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir temperatura de 650°C, a qual foi mantida durante 1 hora. Após atingir temperatura ambiente, as amostras foram lavadas com solução de HCl 3M para remoção parcial dos componentes inorgânicos do carvão ativado, conforme sugerido por Ros *et al.* (2006). Subsequentemente, os carvões ativados secos foram moídos até apresentarem granulometria inferior a 0,037 milímetros (400 mesh), conforme recomendado pela NBR 11834 – EB 2133 (ABNT,1991a) para carvões pulverizados. Os carvões ativados produzidos a partir de LP e LT foram denominados LPA e LTA, respectivamente.

Caracterização dos materiais precursores e adsorventes

Os materiais precursores LP e LT foram caracterizados de acordo seus teores de voláteis, carbono orgânico total (COT), ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) e espectroscopia no infravermelho. Os carvões ativados LPA e LTA foram caracterizados utilizando-se número de iodo (NI), espectroscopia no infravermelho e rendimento.

O teor de voláteis foi determinado de acordo com a NBR 8112 (ABNT, 1986). O COT foi obtido pela diferença entre os teores de carbono total e carbono inorgânico, determinados por analisador Shimadzu TOC-V CSH. A extração das substâncias húmicas seguiu metodologia descrita por Jouraiphy *et al.* (2005) e Kulilowska *et al.* (2015) e o carbono orgânico total das frações de AF e AH foi determinado utilizando analisador Shimadzu TOC-V CSH. O grau de transformação do húmus foi medido pela relação AH/AF, denominado de índice de polimerização (Iakimenko *et al.*, 1996). Os espectros na região do infravermelho foram determinados em espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660 – IR com acessório de refletância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000cm⁻¹. Os dados foram trabalhados utilizando o software OriginPro 8. A determinação do NI seguiu a norma NBR 12073/MB – 3410 (ABNT, 1991b). O rendimento (R) dos materiais foi calculado pela diferença de massa dos materiais precursores antes e após a carbonização e ativação.

Testes de adsorção

Os testes de adsorção utilizando-se o LPA e o LTA foram realizados em batelada e em 3 condições de pH (4, 7 e 10), de acordo com o realizado por Oda (2017). Amostras de 2mg dos adsorventes, foram colocadas em contato com solução de azul de metileno (AM) com concentrações variando de 200 a 500mg/L. Após 24 horas sob agitação a 40rpm (marca Cole-Parmer, modelo Masterflex® L/S™), os frascos foram centrifugados (marca Hanil, modelo Smart R17) a 1500 rpm durante 15 minutos. Retirou-se os sobrenadantes e determinou-se as concentrações remanescentes por meio de leitura em espectrofotômetro (marca Shimadzu, modelo UVmini-1240), no comprimento

de onda de 665 nm. A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, q_e (mg/g), foi calculada utilizando a Equação 1. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos resultados dos testes de adsorção utilizando-se o software SigmaPlot 11.0[®]. As equações 2 e 3 representam os modelos propostos por Langmuir (1918) e Freundlich (Thinakaran *et al.*, 2008), respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m \times V} \quad \text{Equação (1)}$$

$$q_e = \frac{(q_0 \times b \times C_e)}{(1 + b \times C_e)} \quad \text{Equação (2)}$$

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n_f} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: q_e = quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g); C_0 = concentração inicial do corante (mg/L); C_e = concentração do corante no equilíbrio (mg/L); V = volume de solução (L); m = massa de adsorvente (g); q_0 = parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg/g); b = constante de adsorção de Langmuir relacionada à energia de adsorção (L/mg); K_f = constante experimental de Freundlich que indica a capacidade do adsorvente ((mg/g).(mg/L)^{1/n_f}); n_f = constante experimental de Freundlich que indica o efeito da concentração na capacidade adsorvente e representa a intensidade de adsorção.

Resultados e discussão

Caracterização dos materiais

Os resultados de caracterização de LP, LPA, LT e LTA são apresentados na Tabela 1. Observa-se que LP e LT apresentaram valores de teor de voláteis de 65.17% e 60.21%, respectivamente. Estes resultados são moderadamente superiores aos obtidos por Li *et al.* (2011), para lodo de indústria de papel (57.65%), e por Nunthaprechachan *et al.* (2013), para lodo biológico de indústria têxtil (59.00%). O elevado teor de voláteis indica que os materiais apresentarão um bom desenvolvimento de poros, uma vez que a matéria orgânica será volatilizada e uma estrutura rudimentar de poros será formada (Wen *et al.*, 2011).

Tabela 1. Resultados de caracterização dos materiais.

| Amostra | Voláteis (%) | COT (%) | AH (%) | AF (%) | AH/AF | Rendimento (%) | NI (mg _{l2} /g) |
|---------|--------------|---------|--------|--------|-------|----------------|--------------------------|
| LP | 60.21 | 9.77 | 2.07 | 4.12 | 0.50 | - | - |
| LPA | - | - | - | - | - | 45.47 | 233.80 |
| LT | 65.17 | 31.25 | 3.21 | 12.64 | 0.25 | - | - |
| LTA | - | - | - | - | - | 28.91 | 958.54 |

O COT foi de 9.77% para LP e de 31.25% para LT, conforme apresentado na Tabela 1. Os valores são inferiores aos resultados obtidos para lodo de esgoto por Gascó *et al.* (2005a), que variaram de 55.39% a 76.78% e Méndez *et al.* (2005), que variaram de 39.30% a 72.40%. Os resultados obtidos para o LP mostram que a maior parte do seu conteúdo volátil se atribui à presença de

outros compostos voláteis não relacionados à matéria orgânica. Devido ao processo produtivo, os voláteis presentes em LP devem-se à presença de fibras de papel no tratamento de efluentes, que acabaram constituindo o lodo.

Os AF são os materiais húmicos mais oxidados e com menor peso molecular. Conforme Gascó *et al.* (2005a) ressalta, os AF contêm maior teor de oxigênio na forma de grupos funcionais COOH, OH e C=O, mas um menor conteúdo de carbono. Os AH apresentam um alto peso molecular, formam ligações de hidrogênio, contêm menos oxigênio e apresentam um maior teor de carbono (Gascó *et al.*, 2005a). A Tabela 1 apresenta as percentagens de AH e AF dos materiais precursores. O LT apresentou maiores teores de AF (12.64%) e AH (3.21%) do que LP (AF 4.12% e AH 2.07%). A relação AH/AF obtida para LT (0.25) foi menor do que a obtida para LP (0.50), o que indica que o material possui um menor grau de polimerização (Iakimenko *et al.*, 1996) em relação ao LP. O maior teor de AF observado em LT, indica que o mesmo apresentará um melhor desenvolvimento poroso, uma vez que os AF são mais reativos durante a carbonização devido ao seu maior conteúdo de grupos funcionais oxigenados (Méndez *et al.*, 2005).

Os grupos funcionais de superfície dos materiais podem ser identificados a partir das bandas de absorção obtidas na análise de espectroscopia eletrônica no infravermelho (Nunthaprechachan *et al.*, 2013). Os espectros de LT e LP são apresentados na Figura 1.

Os espectros dos materiais LP e LT apresentaram bandas que se associam a diferentes tipos de vibrações relacionadas à presença de grupos atômicos e estruturais. Os picos de 3288 cm^{-1} (atribuídos à vibração de OH) e de 1134 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} (atribuídos à vibração de estiramento de C-O) observados no espectro de LP mostram a presença do grupo funcional dos álcoois no material. O LT apresentou picos de 3285 cm^{-1} e de 1022 cm^{-1} em seu espectro, indicando a presença de álcoois e fenóis. Segundo Barbosa (2013), os ácidos carboxílicos, além da banda de OH na faixa de $3,200\text{-}3,600\text{ cm}^{-1}$, apresentam vibração de estiramento de C=O em torno de $1,850\text{-}1,610\text{ cm}^{-1}$, conforme observado para LT. Bandas finas na região de $2,800\text{-}3,300\text{ cm}^{-1}$ correspondem a estiramento de ligações C-H que, quando se apresentam em torno de $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, são associadas a estiramento de ligações C-H de alcanos (Barbosa, 2013). Os picos de 2920 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} em LP e os picos de 2914 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} em LT indicam a presença dos alcanos em ambos os materiais precursores. Os picos de 1403 cm^{-1} em LP e de 1445 cm^{-1} em LT confirmam a presença dos alcanos nos lodos biológicos. O espectro de LP exibiu absorção característica de compostos aromáticos, indicados pelos picos entre $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. Bandas fortes podem ser observadas no espectro de LP e indicam a presença da vibração angular fora do plano de CH de aromáticos (picos de 868 cm^{-1} e 711 cm^{-1}). O pico de 1644 cm^{-1} observado em LP pode ser atribuído à vibração de C=O do grupo das amidas. De acordo com Barbosa (2013), pico com intensidade fraca entre $1680\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ representa valor típico para o grupo funcional. Os picos

de 1631 cm^{-1} e 1518 cm^{-1} observados no espectro de LT são atribuídos à presença das funcionalidades N-H e ligações C=C de compostos benzênicos, segundo Barbosa (2013).

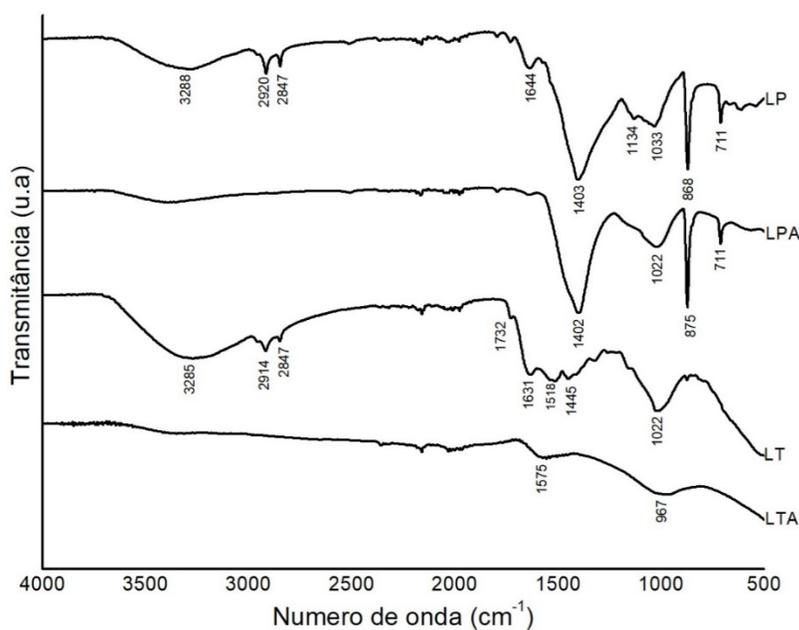


Figura 1. Espectros no infravermelho de LP, LPA, LT e LTA

Portanto, a partir dos espectros (Figura 1), é possível inferir que: álcoois e alcanos foram observados em LP e LT; LP mostrou vibrações de compostos aromáticos; e LT apresentou vibrações de ácidos carboxílicos e funcionalidades de nitrogenadas. A maior intensidade de OH observada em LT indica que o material possui maior quantidade do grupo em relação à LP. No espectro de LPA notou-se picos similares aos encontrados no espectro de LP, com exceção dos picos referentes à vibração de OH e C-H. O mesmo pode ser observado para LT e LTA, indicando que os adsorventes produzidos e os lodos brutos possuem grupos funcionais de superfície similares (Gu *et al.*, 2014).

A estabilidade dos grupos funcionais oxigenados depende da metodologia de ativação e da temperatura de carbonização. Grupos carboxílicos se decompõem em dióxido de carbono e fenol em faixa de temperatura de 200 a 800°C (Nunthaprechachan *et al.*, 2013), assim, a ausência do grupo nos materiais carbonizados deve-se à alta temperatura utilizada durante a carbonização. A maior quantidade de AF observada em LT relaciona-se à maior quantidade de OH e ácidos carboxílicos na superfície do material, conforme mencionado por Ghabbour e Davies (1999) e observado por Gascó *et al.* (2005a).

Conforme apresentado na Tabela 1, o LTA apresentou rendimento de 28.91%, enquanto LPA apresentou o valor de 45.47%. Observou-se uma relação inversa entre o teor de COT do material precursor e o rendimento dos carvões ativados, situação obtida também por Gascó *et al.* (2005a). No entanto, Gascó *et al.* (2005a) ressaltam que o COT não é sempre relacionado ao rendimento dos carvões ativados devido às diferentes composições dos lodos biológicos.

O NI, calculado como a quantidade de iodo adsorvida por grama do adsorvente, é a medição da porosidade utilizada para avaliar a área superficial de carvões ativados associada à poros com diâmetro menores do que 1 nanômetro (Gascó *et al.*, 2005a). Os resultados de NI estão apresentados na Tabela 1. O LTA apresentou valor de 958.54 mgI₂/g, enquanto o valor obtido para LPA foi de 233.80 mgI₂/g. O NI mostra que o melhor resultado foi obtido para o carvão ativado produzido a partir do material com menor relação AH/AF. Gascó *et al.* (2005a) também obtiveram maior NI para lodo com menor relação AH/AF. A maior quantidade de grupos funcionais de superfície nos AF pode tornar essa fração mais reativa durante o processo de carbonização, contribuído para o desenvolvimento microporoso (Méndez *et al.*, 2005).

Testes de adsorção

Considerando que LPA e LTA apresentaram diferentes NI e que as características adsorptivas não são influenciadas apenas pelas propriedades texturais (também pelas propriedades químicas) (Smith *et al.*, 2009), a aplicabilidade dos carvões ativados foi analisada por meio de testes de adsorção com o corante AM, sob diferentes condições de pH. Para descrever o mecanismo de adsorção do AM pelos carvões ativados e investigar as isotermas de adsorção, empregou-se os modelos de Langmuir e Freundlich. A Tabela 2 apresenta os parâmetros correspondentes ao ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir. Os resultados experimentais e ajuste dos modelos para a adsorção de AM em LPA e LTA são apresentados na Figura 2.

De acordo com o valor de R², o modelo de Freundlich representou bem o comportamento adsorptivo do LPA e do LTA em pH 4. A equação de Freundlich considera que o processo de adsorção ocorre em múltiplas camadas em superfícies heterogêneas, como as dos carvões ativados (Özkaya, 2005). A constante experimental que indica o efeito da concentração na capacidade de adsorção (n_f) apresentou valores entre 1 e 10 (Tabela 2), indicando que a adsorção do AM é favorável e que há sítios altamente energéticos na superfície dos materiais. Os valores da constante experimental que indicam a capacidade do adsorvente (K_F) demonstraram que os materiais possuem capacidade de reter o AM de forma que, quanto maior o valor de K_F , maior a capacidade de retenção, conforme Muller *et al.* (2009).

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir após ajuste dos modelos aos dados experimentais de adsorção de azul de metileno (AM) em LPA e LTA

| pH | Modelo | Parâmetros | Carvão ativado | |
|----|------------|----------------|----------------|--------|
| | | | LPA | LTA |
| 4 | Freundlich | Kf | 0.79 | 36.99 |
| | | <i>nf</i> | 2.56 | 4.34 |
| | | R ² | 0.85 | 0.85 |
| | Langmuir | q ₀ | 11.56 | 142.75 |
| | | b | 0.005 | 0.04 |
| | | R ² | 0.81 | 0.65 |
| 7 | Freundlich | Kf | 1.51 | 87.13 |
| | | <i>nf</i> | 2.27 | 8.90 |
| | | R ² | 0.88 | 0.96 |
| | Langmuir | q ₀ | 35.31 | 159.79 |
| | | b | 0.004 | 0.15 |
| | | R ² | 0.91 | 0.83 |
| 10 | Freundlich | Kf | 2.59 | 34.87 |
| | | <i>nf</i> | 2.70 | 2.83 |
| | | q ₀ | 33.69 | 274.72 |
| | Langmuir | b | 0.006 | 0.02 |
| | | R ² | 0.77 | 0.99 |

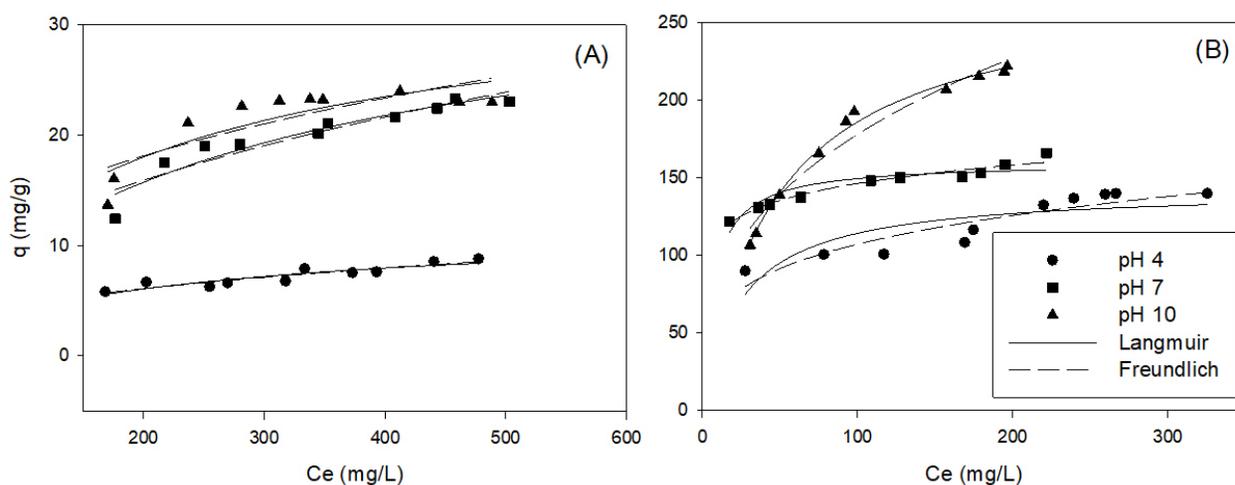


Figura 2. Resultados experimentais e isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para adsorção de azul de metileno (AM) em LPA (A) e LTA (B), em pH 4, 7 e 10.

Em pH 7, o modelo de Freundlich representou melhor o comportamento adsorptivo de LTA, enquanto o do LPA foi melhor representado pelo modelo de Langmuir. Já em pH 10, ambos os materiais foram melhor representados pelo modelo de Langmuir. Em relação ao ajuste do modelo de Langmuir, ambos os materiais apresentaram um forte declive inicial na isoterma de adsorção, ou seja, apresentaram um baixo valor da constante de adsorção de Langmuir (b). O parâmetro b reduzido indica que o AM se apresentou distribuído diferentemente na fase líquida e na superfície dos carvões, situação esperada, já que os carvões e carvões ativados possuem diferentes composições e características texturais (Viana, 2013).

Como apresentado na Figura 2, houve um aumento na capacidade de adsorção de LPA e LTA com o aumento no pH do meio. De acordo com Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006), com este aumento de pH, ocorre perda de prótons por parte das funcionalidades ácidas presentes na superfície do adsorvente, o que gera uma superfície carregada negativamente e provoca uma maior afinidade pelo AM, que é um corante básico. Em pH ácido, os sítios básicos combinam com os prótons presentes no meio, originando uma superfície carregada positivamente. Além da superfície do adsorvente e o AM apresentarem carga positiva nessa situação, gerando repulsão entre os compostos, ocorre disputa entre os prótons e o AM pelos sítios básicos presentes na superfície do adsorvente. Comparada ao LPA, a remoção de AM pelo LTA mais que dobrou em concentrações de equilíbrio (C_e) menores, conforme mostra a Figura 2.

Conforme os resultados experimentais de equilíbrio (Figura 2), o LPA apresentou a menor capacidade de adsorção em relação ao LTA. Em pH 4, os materiais apresentaram a seguinte capacidade de adsorção: LPA abaixo de 10 mg/g e LTA em torno de 100 mg/g (para valores menores de C_e). Em pH 7, LPA apresentou capacidade de adsorção entre 15-23 mg/g, enquanto a capacidade do LTA foi próxima de 150 mg/g. Em pH 10, a capacidade adsorptiva do LPA foi inferior a 25mg/g, enquanto a capacidade de adsorção do LTA foi acima de 200 mg/g.

A partir dos resultados de adsorção, observa-se que o LTA foi mais eficaz na remoção do AM em relação ao LPA. A área superficial influenciou a capacidade de adsorção dos materiais, o que é mostrado pelos dados experimentais de equilíbrio. As propriedades químicas dos materiais também influenciaram o processo adsorptivo, no entanto, a área superficial contribuiu mais decisivamente para a capacidade de adsorção.

Para fins comparativos, as capacidades de adsorção de AM de carvões ativados derivados de lodo biológico (de diferentes origens) obtidas em outros trabalhos são apresentadas na Tabela 3. Observa-se que os resultados alcançados por LTA (Figura 2) são equiparáveis aos observados em outros estudos da literatura, sendo que, em pH 7 e 10, obteve-se maior capacidade de adsorção do que as apresentadas na Tabela 3, com exceção do obtido por Gómez-Pacheco *et al.* (2012). Apesar de LPA ter exibido uma performance inferior em relação

à LTA, o material apresentou resultados superiores aos observados por Utomo *et al.* (2013) e próximos aos obtidos por Fan *et al.* (2017). É importante ressaltar que a origem do lodo biológico, condições de produção do carvão ativado (tempo de carbonização, taxa de aquecimento, agente ativante, temperatura final, entre outros) e parâmetros utilizados no teste de adsorção do corante (concentração, pH do meio, temperatura, tempo de contato, entre outros) podem influenciar na capacidade de adsorção de um adsorvato.

Tabela 3. Capacidade de adsorção de azul de metileno de adsorventes produzidos a partir de lodo biológico provenientes do tratamento de diferentes tipos de efluentes

| Origem do lodo biológico | Capacidade adsortiva (mg/g) | Referência |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| Tratamento de esgoto doméstico | 65,51 | Rozada <i>et al.</i> , 2005 |
| Indústria de óleo de palma | 66,23 | Gobi et al, 2011 |
| Tratamento de esgoto doméstico | 11,78 | Utomo et al, 2013 |
| Indústria de papel | 119,04 | Hu e Hu, 2013 |
| Indústria de papel | 103,58 | Li <i>et al.</i> , 2011a |
| Indústria de papel | 130,69 | Li <i>et al.</i> , 2011b |
| Tratamento de esgoto doméstico | 84,75-131,8 | Liu <i>et al.</i> , 2013 |
| Tratamento de esgoto doméstico | 518 | Gómez-Pacheco <i>et al.</i> , 2012 |
| Tratamento de esgoto doméstico | 24,10-29,85 | Fan <i>et al.</i> , 2017 |

Em relação ao pH do meio, Li *et al.* (2011d) e Liu *et al.* (2013) concluíram que o pH influenciou na adsorção do azul de metileno, sendo que um maior pH desencadeou em uma maior capacidade de remoção do corante. Estes resultados estão em conformidade com o obtido neste trabalho.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, cujo objetivo foi analisar a influência da matéria orgânica nos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico proveniente de indústrias têxtil e de papel reciclado e avaliar sua aplicabilidade por meio de testes de adsorção com o corante azul de metileno, foi possível concluir que um maior teor de matéria orgânica acarretou em um carvão ativado com maior número de iodo, ou seja, com poros mais bem desenvolvidos. Logo, os teores de carbono orgânico total e substâncias húmicas relacionam-se com o desenvolvimento da porosidade, sendo que maiores quantidades originam um carvão ativado com maior área superficial. Os ácidos fúlvicos aparentemente exercem um importante papel na produção de carvões ativados, uma vez que o material precursor com maior teor (lodo têxtil) apresentou um maior número de iodo. O melhor desenvolvimento poroso do carvão ativado proveniente de lodo têxtil acarretou em uma maior capacidade de remoção de azul de metileno pelo adsorvente, o que foi mostrado pelos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Além

da área superficial, o pH influenciou consideravelmente os processos de adsorção devido às alterações nas cargas superficiais dos carvões ativados. Ou seja, as propriedades químicas dos carvões ativados e do corante azul de metileno também influenciaram no processo adsorptivo.

Reconhecimento

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

Referencias bibliográficas

- ABNT, Associação Brasileira De Normas Técnicas (1991a) *NBR 11834: Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – Especificação – EB – 2133*. Rio de Janeiro.
- ABNT, Associação Brasileira De Normas Técnicas (1991b) *NBR 12073: Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo – MB – 3410*. Rio de Janeiro.
- ABNT, Associação Brasileira De Normas Técnicas (1986) *NBR 8112: Análise química imediata do carvão vegetal*. Rio de Janeiro.
- Adelopo A.O., Haris P.I., Alo B., Huddersman K., Jenkins R.O. (2018). Conversion of solid waste to activated carbon to improve landfill sustainability, *Waste Management Research*, **36**(8), 708-718. <https://doi.org/10.1177/0734242X18788940>
- Barbosa L.C.A. (2007) *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Editora UFV, Viçosa, 198 pp.
- Campbell H W (2000) Sludge management – future and trends. *Water Science & Technology*, **41**(8), 1-8. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0135>
- Fan S., Wang Y., Wang Z., Tang J., Tang J., Li X. (2017) Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 601-611. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>
- Gascó G., Blanco C.G., Guerrero F., Mendez-Lázaro A.M. (2005a) The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 413-420. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.08.007>
- Gascó G., Méndez A., Gascó J.M. (2005b) Preparation of carbon-based adsorbents from sewage sludge pyrolysis to remove metals from water. *Desalination*, **180**, 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.01.006>
- Ghabbour E.A., Davies G. (1999) *Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 286pp.
- Gobi K., Mashitah M.D., Vadivelu V.M. (2011) Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*. **171**, 1246-1252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.036>
- Gómez-Pacheco C.V., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Lopez-Penalver J.J. (2012) Optimization of the preparation process of biological sludge adsorbents for application in water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **217-218**, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.067>
- Gu L., Guo H., Zhou P., Zhu N. (2014) Enhanced adsorptive removal of naphthalene intermediates from aqueous solution by introducing reed straw into sewage sludge-based activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 2043-2053. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2131-x>

- Hu S.H., Hu S.C. (2013) Pyrolysis of paper sludge and utilization for ionic dye adsorption. *BioResources*, **8**, 1028-1042.
- Iakimenko O, Otabbong E, Sadovnikova L, Persson J, Nilsson I, Orlov D, Ammosova Y (1996) Dynamic transformation of sewage sludge and farmyard manure components. 1. Content of humic substances and mineralisation of organic carbon and nitrogen in incubated soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **58**(2-3), 121-126. [https://doi.org/10.1016/0167-8809\(95\)01006-8](https://doi.org/10.1016/0167-8809(95)01006-8)
- Jaria G., Silva C.P., Ferreira C.I.A., Otero M., Calisto V. (2017) Sludge from paper mill effluent treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy. *Journal of Environmental Management*, **188**, 203-211. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.004>
- Jouraphy A., Amir S., Gharous M., Revel J.C., Hafidi M. (2005) Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **56**, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.06.002>
- Kulikowska D., Gusiati Z.M., Bulkowska K., Kierklo K. (2015) Humic substances from sewage sludge compost as washing agents effectively remove Cu and Cd from soil. *Chemosphere*, **136**, 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.083>
- Langmuir J (1918) The adsorption of gases on planes of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, **40**(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Li W., Yue Q., Gao B., Ma Z., Li Y., Zhao H. (2011a) Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **171**, 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.012>
- Li W., Yue Q., Gao B., Wang X., Qi Y., Zhao Y., Li, Y. (2011b) Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination*, **287**, 179-185. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.020>
- Liu L., Lin Y., Liu Y., Zhu H., He Q. (2013) Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Chemical Engineering Data*, **58**, 2248-2253. <https://doi.org/10.1021/je4003543>
- Mendéz A, Gascó G, Freitas MMA, Siebielec G, Stuczynski T, Figueiredo JL (2005) Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, **108**(1-2), 169-177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.01.015>
- Menéndez-Díaz J. A., Martín-Gullón, I. (2006) Types of carbon adsorbents and their production. In: Bandosz T. J (Eds.), *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Elsevier, New York, 1-47.
- Muller C.C., Raya-Rodríguez M.T., Cybis L.F. (2009) Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **14**, 29-38. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000100004>
- Nunthaprechachan T., Pengpanich S., Hunsom M. (2013) Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **228**, 263-271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.067>
- Oda, T. Y. R. (2017) *Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado a partir de lodo biológico de indústrias têxtil e de papel*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental), Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa 104 pp.
- Özkaya B (2005) Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, **129**, 158-163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.025>
- Ros A., Lillo-Rodenas M.A., Fuente E., Montes-Moran M.A., Martín M.J., Linares-Solano A. (2006) High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, **65**(1), 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.017>
- Rozada F., Otero M., Parra J.B., Morán A., García A.I. (2005) Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: characterization and utilization for the removal of pollutants from water. *Chemical Engineering Journal*, **114**, 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.08.019>

- Smith K.M., Fowler G.D., Pullket S., Graham N.J.D. (2009) Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, **43**, 2569-2594. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038>
- Thinakaran N., Panneerselvam P., Baskaralingam P., Elango D., Sivenasan S. (2008) Equilibrium and kinetic studies on the removal of acid red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.043>
- Utomo H. D., Ong X. C., Lim S.M.S., Ong G.C., Li P. (2013) Thermally processed sewage sludge for methylene blue uptake. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **85**, 460-465. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.12.004>
- Viana, M.M. (2013) *Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso*. Dissertação de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 219 pp.
- Xu G., Yang X., Spinosa L. (2015) Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. *Journal of Environmental Management*, **151**, 221-232. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.001>
- Wen Q., Li C., Cai Z., Zhang W., Gao H., Chen L., Zeng G., Shu X., Zhao Y. (2011) Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. *Bioresource Technology*, **102**, 942-947. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.042>
- Zhang L., Xu C., Champagne P., Mabee W. (2014) Overview of current biological and thermo-chemical treatment technologies for sustainable sludge management. *Waste Management Research*, **32**(7), 586-600. <https://doi.org/10.1177/0734242X14538303>