

TATIANA YURI RAMOS ODA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A
PARTIR DE LODO BIOLÓGICO DE INDÚSTRIAS TÊXTIL E DE PAPEL**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

O22p
2017

Oda, Tatiana Yuri Ramos, 1990-

Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de indústrias têxtil e de papel / Tatiana Yuri Ramos Oda. – Viçosa, MG, 2017.

xi, 91f. : il. (algumas color.) : 29 cm.

Orientador: Ana Augusta Passos Rezende.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.82-91.

1. Lodo residual. 2. Resíduos industriais. 3. Carvão ativado. 4. Adsorção. 5. Corantes. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. II. Título.

CDD 22. ed. 628.5

TATIANA YURI RAMOS ODA

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE LODO BIOLÓGICO DE INDÚSTRIAS TÊXTIL E DE PAPEL

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

APROVADA: 15 de fevereiro de 2017



André Gustavo Sato



Charles Luis da Silva



Cláudio Mudadu Silva
(Coorientador)



Ana Augusta Passos Rezende
(Orientadora)

**Aos meus pais, Arnaldo Yuji Oda e Maria Betânia Lago Ramos Oda.
Às minhas irmãs, Danieli, Caroline e Alessandra.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, que esteve comigo em todos os momentos.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, pela oportunidade de realização do curso.

À minha orientadora Ana Augusta Passos Rezende, pelo apoio, amizade, dedicação e competência.

Aos professores Rita de Cássia Superbi e Charles Luís da Silva, pela ajuda e disponibilidade na realização dos estudos.

A todos os professores, técnicos, funcionários e colegas de mestrado que, de alguma forma, contribuíram para minha formação.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus amigos, que sempre me apoiaram e estiveram presentes.

À minha família, pela preocupação e apoio em todos os momentos da minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO GERAL	i
2 CAPÍTULO 1: EFEITOS DOS PARÂMETROS NA PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE LODOS – REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1 Introdução	4
2.2 Características dos lodos	4
2.2.1 Matéria Orgânica	6
2.2.2 Metais	7
2.3 Produção de adsorventes utilizando lodo como material precursor e suas características..	8
2.3.1 Carbonização	8
2.3.2 Ativação física	12
2.3.3 Ativação Química	15
2.3.4 Lavagem ácida	23
2.4 Aplicações do carvão ativado à base de lodo biológico	24
2.4.1 Remoção de fenol e compostos fenólicos	24
2.4.2 Remoção de compostos corantes	24
2.4.3 Remoção de enxofre	26
2.4.4 Remoção de metais	26
2.4.5 Componentes orgânicos voláteis (COV)	29
2.4.6. Outras aplicações	30
2.5 Conclusão	30
3 CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PRODUZIDOS A PARTIR DE LODO BIOLÓGICO DE INDÚSTRIAS POR CARBONIZAÇÃO E ATIVAÇÃO QUÍMICA	32
3.1 Introdução	32
3.2 Material e métodos	33
3.2.1 Coleta e preparo do material precursor	33
3.2.2 Produção dos adsorventes	33

3.2.3	Caracterização dos materiais precursores e adsorventes.....	35
3.3	Resultados e discussão.....	38
3.3.1	Produção dos adsorventes LPC, LTC, LPA e LTA.....	38
3.3.2	Caracterização dos materiais precursores (LP e LT) e dos adsorventes (LPC, LPA, LTC e LTA).....	40
3.3.2.1	Teores de voláteis, cinzas e carbono fixo.....	40
3.4	Conclusões.....	53
4	CAPÍTULO 3: INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO MATERIAL PRECURSOR NOS CARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE LODOS BIOLÓGICOS DE INDÚSTRIAS DE PAPEL E TÊXTIL.....	55
4.1	Introdução.....	55
4.2	Material e métodos.....	55
4.2.1	Coleta e produção dos adsorventes.....	55
4.2.2	Caracterização dos materiais precursores e adsorventes.....	56
4.3	Resultados e discussão.....	57
4.3.1	Produção dos adsorventes.....	57
4.3.2	Caracterização dos materiais precursores em relação à matéria orgânica.....	57
4.4	Conclusão.....	60
5	CAPÍTULO 4: APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE LODOS BIOLÓGICOS DE INDÚSTRIAS DE PAPEL E TÊXTIL NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	62
5.2	Material e métodos.....	63
5.2.1	Isotermas de adsorção.....	63
5.2.2	Cinética de adsorção.....	65
5.3	Resultados e discussão.....	68
5.3.1	Isotermas de adsorção.....	68
5.3.2	Curvas cinéticas.....	74
5.4	Conclusões.....	79
6	CONCLUSÃO GERAL.....	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Recipientes utilizados na carbonização.	34
Figura 3.2 – Fluxograma da produção dos adsorventes.	34
Figura 3.3 – LP, LPC, LPA antes da lavagem ácida e LPA após a lavagem ácida.	38
Figura 3.4 – LT, LTC, LTA antes da lavagem ácida e LTA após a lavagem ácida.	38
Figura 3.5 – Difratomogramas de raios X de LP, LPC, LPA.	45
Figura 3.6 – Difratomogramas de raios X de LT, LTC e LTA.	45
Figura 3.7 – Espectroscopia na região do infravermelho de LP, LPC, LPA, e CC.	48
Figura 3.8 – Espectroscopia na região do infravermelho de LT, LTC, LTA e CC.	48
Figura 3.9 – Microscopia eletrônica de varredura de LP, LPC e LPA.	51
Figura 3.11 – Microscopia eletrônica de varredura de LT, LTC e LTA.	52
Figura 3.9 – Microscopia eletrônica de varredura do CC.	53
Figura 5.1 – Isotermas de adsorção de LP, LPC e LPA.	68
Figura 5. 2 – Isotermas de adsorção de LT, LTC e LTA.	69
Figura 5.3 – Isotermas de adsorção de CC nos pH 4, 7 e 10.	71
Figura 5.4 – Curvas de cinética de adsorção de LP, LPCe LPA.	75
Figura 5.5 – Curvas de cinética de adsorção de LT, LTCe LTA.	76
Figura 5.6 – Curvas de cinética de adsorção de CC nos pH 4, 7 e 10.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características de diferentes tipos de lodos.....	5
Tabela 2.2 – Dados referentes à matéria orgânica e número de iodo dos carvões (Gascó et al., 2005).....	7
Tabela 2.3 – Parâmetros de carbonização e resultados obtidos	9
Tabela 2.4 – Parâmetros de ativação física e resultados obtidos	13
Tabela 2.5 – Parâmetros de ativação química e resultados obtidos	16
Tabela 2.6 – Cont.	17
Tabela 2.7 – Área superficial de carvões ativados antes e após lavagem ácida.....	23
Tabela 3. 1 - Rendimento dos adsorventes produzidos.....	39
Tabela 3.2 – Teores de voláteis, cinzas e carbono fixo dos materiais precursores	41
Tabela 3.3 – Análise elementar dos materiais precursores, adsorventes produzidos e carvão comercial	41
Tabela 3.4 – pH dos materiais precursores e adsorventes e pH _{pzc} dos adsorventes	43
Tabela 3.5 – Número de iodo dos adsorventes produzidos.....	49
Tabela 4.1 – Rendimento dos adsorventes produzidos	57
Tabela 4.2 – Teores de COT, AHT, AH e AF nos materiais precursores.....	57
Tabela 4.3 – Análise elementar dos materiais precursores e carvões	59
Tabela 5.1– Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir.....	72
Tabela 5.2 – Fatores de separação adimensional	73
Tabela 5.3 – Eficiências de remoção do azul de metileno utilizando LP, LPC e LPA...	75
Tabela 5.4 – Eficiências de remoção do azul de metileno utilizando LT, LTC e LTA ..	76
Tabela 5.5 – Eficiências de remoção do azul de metileno utilizando CC.....	77

Tabela 5.6 – Parâmetros das curvas cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens	78
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácidos fúlvicos
AH	Ácidos húmicos
AHT	Ácidos húmicos totais
ASTM	American Society for Testing Materials
DRX	Difração de raios x
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
pcz	Ponto de carga zero

RESUMO

ODA, Tatiana Yuri Ramos. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado a partir de lodo biológico de indústrias têxtil e de papel.** Orientadora: Ana Augusta Passos Rezende. Coorientadores: Rita de Cássia Superbi, Cláudio Mudadu Silva e Ann Honor Mounteer.

O lodo gerado em estações de tratamento de efluentes (doméstico e industrial) constitui um material promissor para a produção de carvão ativado, apresentando várias aplicações com bons resultados de adsorção. Esta pesquisa foi realizada com o objetivo de avaliar a utilização de lodos biológicos de indústrias têxtil (LT) e de papel reciclado (LP) como materiais precursores na produção de carvão ativado. Produziu-se carvões com e sem ativação com hidróxido de potássio (KOH) e caracterizou-se os lodos biológicos e seus respectivos adsorventes. Análise da matéria orgânica dos materiais precursores e as suas relações com a porosidade dos adsorventes foi realizada. A aplicabilidade dos materiais produzidos foi avaliada por meio de testes de adsorção com azul de metileno. Carvão ativado comercial (CC) também foi caracterizado e aplicado na adsorção de azul de metileno. A caracterização de LT e LP e seus respectivos adsorventes mostraram que LT apresentou melhores características e maior número de iodo, podendo ser considerado melhor adsorvente do que os derivados de LP. O número de iodo do carvão ativado a partir de LT foi maior do que o do carvão comercial. Acredita-se que o LT seja um melhor material precursor para a produção de carvão ativado em relação ao LP por ter apresentado maiores teores de carbono orgânico e ácidos fúlvicos. Entre LP e seus derivados, a remoção do azul de metileno foi maior no material precursor sem tratamento térmico, sendo que o alto teor de fibras de papéis pode ter absorvido parte do azul de metileno e interferido nos resultados. O LP e seus respectivos adsorventes não foram bons adsorventes quando comparados à LT e seus derivados. O carvão ativado a partir de LT apresentou bons resultados de adsorção, porém com eficiência inferior ao CC. Os resultados indicam que LT é um material promissor para produção de carvão ativado, no entanto, o processo de ativação deve ser melhorado a fim de reduzir a geração de efluentes contendo resíduos do agente ativante.

ABSTRACT

ODA, Tatiana Yuri Ramos. M.Sc., Federal University of Viçosa, February, 2017. **Production, characterization and application of activated carbon from biological sludge from textile and paper industries.** Adviser: Ana Augusta Passos Rezende. Co-advisers: Rita de Cássia Superbi, Cláudio Mudadu Silva and Ann Honor Mounteer.

The sludge generated in effluent treatment plants (domestic and industrial) is a promising material for activated carbon production, presenting several applications with good adsorption results. This research was carried out with the objective of evaluating the use of biological sludges from textile (LT) and recycled paper (LP) industries as precursors materials in activated carbon production. Carbons with and without potassium hydroxide (KOH) activation were produced from precursors materials and the biological sludges and their respective adsorbents were characterized. Analysis of the precursors organic matter and its relation with the adsorbents porosity was performed. The applicability of the materials produced was evaluated by adsorption tests with methylene blue. Commercial activated carbon (CC) was also characterized and applied in methylene blue adsorption. The characterization of LT and LP and their respective adsorbents shows that LT has better characteristics and higher iodine number, being probably better adsorbent than LP derivatives. The iodine number of the activated carbon from LT was higher than commercial activated carbon's. It is expected that LT is a better precursor material for activated carbon production in relation to LP because it showed higher organic carbon and fulvic acids content for LT. Among LP and its derivatives, methylene blue removal was higher with the precursor material, but the high content of paper fibers may have absorbed part of the methylene blue and interfered with the results. The LP and its respective adsorbents were not good adsorbents when compared to LT and its derivatives. Activated carbon from LT presented good adsorption results, but with lower efficiency than CC. The results indicate that LT is a promising material for activated carbon production, however, the activation process must be improved in order to reduce the generation of effluents containing activating agents residues.

1 INTRODUÇÃO GERAL

O lodo biológico gerado no tratamento de esgoto sanitário, efluentes industriais e água possui métodos de destinação final, como disposição em aterros, incineração, compostagem e disposição no solo, que apresentam limitações relacionadas à área e recursos financeiros disponíveis. Diante desses desafios, parte do lodo biológico gerado não é corretamente disposta ou acarreta em elevados custos para as estações de tratamento. A busca por alternativas de aproveitamento torna-se desejável.

A conversão do lodo biológico em adsorvente consiste em uma via promissora que permite o reúso do resíduo em tratamentos de efluentes. O elevado conteúdo de carbono no lodo faz com que este seja um material precursor para produção de carvão ativado, com boas aplicações para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, no tratamento de água, águas residuárias e de emissões atmosféricas.

O processo de produção de um carvão ativado envolve a carbonização e ativação do material carbonáceo, por via química ou física. Quando se utiliza lodos biológicos como materiais precursores para a produção de carvão ativado, além da inativação dos patógenos causada pelas altas temperaturas, ocorre também a estabilização de prováveis metais pesados presentes na composição do lodo. Do ponto de vista econômico, a produção do carvão ativado torna-se vantajosa, já que acarreta na valorização do resíduo, podendo tornar-se uma nova cadeia produtiva. Além disso, o carvão ativado pode ser reutilizado no tratamento de efluentes.

Na literatura são encontrados trabalhos que envolvem a utilização de lodo biológico proveniente do tratamento de esgoto sanitário para produção de carvão ativado (MARTIN *et al.*, 2003; SHEN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2013; UTOMO *et al.*, 2013). No entanto, poucos trabalhos onde se utiliza outros tipos de lodo biológicos são reportados (LI *et al.*, 2011a; NUNTHAPRECHACHAN *et al.*, 2013). Lodos de indústrias têxteis e de papel reciclado possuem características distintas e são gerados em grandes quantidades, sendo a sua disposição final um desafio.

Os corantes constituem um tipo de componente orgânico visível e podem ser carcinogênicos ou tóxicos para a vida aquática (LI *et al.*, 2011a). O uso extensivo de corantes utilizados na indústria causa problemas de saúde e ambientais devido à sua persistência na natureza e características não biodegradáveis (XU *et al.*, 2010). Processos são empregados na remoção de corantes de efluentes industriais, como troca-iônica,

filtração por membranas e adsorção (CHINWETKITVANICH *et al.*, 2000; LOPEZ *et al.*, 2004). O carvão ativado é o adsorvente mais efetivo e comumente utilizado na remoção de corantes em águas residuárias, porém tem um custo elevado.

O presente trabalho teve como objetivo produzir carvão ativado utilizando lodos biológicos gerados nas estações de tratamento de efluentes de indústrias têxtil e de papel reciclado como materiais precursores e avaliar sua capacidade de adsorção através da remoção do corante azul de metileno. Os objetivos específicos compreenderam:

- Caracterização dos materiais precursores (lodo biológico de indústrias têxtil e de papel reciclado);
- Realização de carbonização e ativação dos materiais precursores;
- Caracterização dos adsorventes produzidos;
- Avaliação da influência dos teores de matéria orgânica nos adsorventes produzidos;
- Avaliação da capacidade adsorptiva dos adsorventes produzidos por meio de testes de adsorção com corante azul de metileno;
- Comparação dos dados obtidos com os resultados de um carvão ativado comercial.

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos.

No Capítulo 1 é apresentado uma revisão de literatura compreendendo os processos de carbonização, ativação física e ativação química, parâmetros que mais influenciam nesses processos, características texturais e químicas dos adsorventes produzidos e suas aplicações.

O Capítulo 2, intitulado “Produção e caracterização de adsorventes derivados de lodos biológicos de indústrias por carbonização e ativação química”, apresenta a metodologia de produção de adsorventes utilizada e as caracterizações dos lodos biológicos de indústrias têxtil e de papel reciclado e dos carvões produzidos, com e sem ativação com hidróxido de potássio.

O Capítulo 3, intitulado “Influência da matéria orgânica do material precursor nas características dos adsorventes produzidos”, apresenta uma análise da influência da matéria orgânica dos lodos de indústrias têxtil e de papel reciclado nos adsorventes produzidos.

No Capítulo 4, intitulado “Aplicação de adsorventes produzidos a partir de lodos biológicos de indústrias de papel reciclado e têxtil na remoção de azul de metileno”, a

aplicabilidade dos adsorventes é avaliada por meio de testes de adsorção e de cinética utilizando o corante azul de metileno como adsorvato e comparada aos lodos brutos e carvão comercial.

Finalmente, são apresentadas as conclusões gerais obtidas após a realização do trabalho.

2 CAPÍTULO 1: EFEITOS DOS PARÂMETROS NA PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE LODOS – REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Introdução

A seleção de um material precursor adequado para produção de carvão ativado baseia-se na possibilidade do mesmo render um bom material em termos de capacidade adsortiva, alta densidade e dureza, baixo teor de matéria inorgânica, disponibilidade e custo (MENÉNDEZ-DÍAZ E MARTÍN-GULLÓN, 2006). Lodos de esgoto geralmente atendem os requisitos de baixo teor de matéria inorgânica, disponibilidade e baixo custo, logo, estudos são desenvolvidos a fim de analisar seu rendimento nos outros termos citados, principalmente em relação à capacidade adsortiva.

A utilização de lodos de esgoto como materiais precursores na produção de carvão ativado permite o reúso do adsorvente produzido no tratamento de efluentes na fase líquida e gasosa. As aplicações dos carvões ativados são variadas e estudos utilizando carvão ativado à base de lodo de esgotos no tratamento de efluentes líquidos e gasosos foram desenvolvidos ao longo dos anos (SMITH *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2010).

O propósito deste capítulo é apresentar uma revisão de literatura dos trabalhos envolvendo a utilização de carvão ativado a base de lodo e reportar os parâmetros que mais influenciam nos processos de carbonização, ativação física e ativação química e discutir as características texturais e químicas dos adsorventes produzidos a partir de lodo biológico. São apresentadas aplicações dos adsorventes produzidos a partir de lodos brutos encontrados na literatura.

2.2 Características dos lodos

Lodo é o resíduo gerado a partir do tratamento de esgotos sanitários e efluentes industriais. O lodo primário constitui o material coletado no tratamento primário. O lodo secundário, também denominado lodo biológico, constitui no lodo gerado a partir do tratamento biológico dos efluentes. O lodo secundário, comparado ao primário, possui menor teor de graxas e gorduras e um maior teor de nitrogênio, fósforo e proteínas

(SMITH *et al.*, 2009). A fonte e composição elementar de lodos podem variar, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características de diferentes tipos de lodos

Tipo de lodo	Conteúdo elementar (%)					Cinzas (%)	Voláteis (%)	Autor
	C	H	N	S	O			
LE	31,4	4,8	4,4	1,0	21,5	31,2	-	Ros <i>et al.</i> (2006)
LE 1	31,2	4,8	4,4	1,1	21,5	31,2	-	Lillo-Ródenas <i>et al.</i> (2008)
LE 2	27,9	1,5	4,2	0,2	24,0	53,4	-	
LE 3	25,7	4,4	3,9	0,6	22,1	47,1	-	
LE LL	41,4	6,9	-	-	21,8	-	-	Shen <i>et al.</i> (2008)
LE 1	15,8	3,1	2,6	-	-	53,2	40,7	Liu <i>et al.</i> (2010)
LE 2	17,4	2,7	2,5	-	-	37,2	55,1	
LP	27,2	3,6	1,3	1,1	-	42,0	57,65	Li <i>et al.</i> (2011a, b, c)
LC	48,7	7,5	9,4	0,6	10,8	23,0	73,7	Monsalvo <i>et al.</i> (2011)
LE	37,5	5,8	2,9	1,3	-	46,4	45,6	Wang <i>et al.</i> (2011)
LE	66,7	9,2	9,7	0,5	24,3	13,9	49,4	Wen <i>et al.</i> (2011)
LE	37,9	5,5	6,2	-	-	46,2	-	Agrafioti <i>et al.</i> (2013)
LT	68,7	-	-	0,3	29,1	15,8	59,0	Nunthaprechachan <i>et al.</i> (2013)
LE	24,5	3,3	3,3	0,5	68,4	47,5	42,7	Boualem <i>et al.</i> (2014)
LT	23,3	4,6	5,9	2,0	59,1	46,7	-	Kaçan (2016)
LE	32,7	5,1	6,2	-	9,79	46,2	-	Reis <i>et al.</i> (2016)

- = não informado; LE = Lodo de esgoto sanitário; LL = Lodo de lagoa de sedimentação; LP = Lodo de indústria de papel; LC = Lodo de indústria de cosméticos; LT = Lodo têxtil.

As características dos lodos provenientes do tratamento de efluentes domésticos e industriais variam de acordo com o país, cidade e período do ano, sendo afetados sobretudo pelo tipo de tratamento empregado e pelos constituintes lançados ao sistema de coleta de esgoto sanitário ou industrial (LU e LAU, 1996).

O conteúdo de carbono elevado em alguns lodos proporciona uma boa expectativa quanto à utilização deste tipo de resíduo como material precursor para produção de carvão ativado. Lodo biológico proveniente tanto do tratamento de esgoto sanitário quanto de efluentes industriais contém quantidade significativa de voláteis. Os voláteis são liberados durante a carbonização a altas temperaturas, em um processo no qual uma estrutura porosa é formada no carvão. O teor de cinzas presente no lodo biológico pode ser composto por materiais como quartzo (SiO₂), óxido de ferro (Fe₂O₃) e calcita (CaCO₃)

(MARTIN *et al.*, 2003). A Tabela 2.1 apresenta teores de cinzas e de voláteis para diferentes tipos de lodo.

Os carvões ativados produzidos a partir de lodos mostram características específicas quando comparados a outros materiais precursores. Uma proporção considerável do nitrogênio oriundo dos microrganismos presentes no lodo é mantida após a carbonização, gerando um enriquecimento de nitrogênio no carvão ativado. Esse fato pode ser positivo considerando-se que os adsorventes promissores para remoção de compostos com odor, como os derivados das estações de tratamento de águas residuárias e para outras aplicações ambientais (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2008).

De acordo com Chen *et al.* (2002), os carvões ativados a partir de lodos apresentaram teor de silício consideravelmente elevado (7,91%), uma vez que esse teor é próximo de zero nos carvões ativados comerciais produzidos a partir de carvão, madeira, coque e casca de coco. Comparado aos carvões ativados comerciais, o alto teor de silício pode render ao carvão ativado menos polaridade e aumentar a afinidade do material à adsorvatos apolares.

Rio *et al.* (2005b) comparou o carvão derivado de lodo líquido viscoso antes e após etapa de higienização utilizando cal. O lodo higienizado com cal também foi estudado para determinar o efeito do alto teor de cálcio nas propriedades do carvão. Ambos os materiais apresentaram características químicas e físicas potencialmente úteis para a adsorção de poluentes em solução aquosa.

Outros tipos de lodos além dos gerados a partir dos esgotos domésticos podem ser encontrados na literatura. Li *et al.* (2011a, b, c) e Khalili *et al.* (2002) produziram carvões ativados a partir de lodo de indústria de papel e aplicaram os produtos na remoção de corantes em solução aquosa. Monsalvo *et al.* (2011) utilizou lodo biológico de um reator em bateladas de tratamento de efluentes de uma indústria de cosméticos. Kaçan e Kütahyali (2012) e Kaçan (2016) utilizaram lodo biológico têxtil para remover estrôncio e corantes de soluções quosas.

2.2.1 Matéria Orgânica

A matéria orgânica possui um importante papel no processo de carbonização de lodos de esgotos devido às transformações físicas e químicas que ocorrem durante o tratamento térmico (Mendez *et al.*, 2005).

Gascó *et al.* (2005a) caracterizaram e fracionaram a matéria orgânica de diferentes lodos biológicos em ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) a fim de estudar suas influências no processo de carbonização. Resultados mostraram que o enriquecimento do carvão ao longo da carbonização é relacionado com o teor de AF. Conforme mostra a Tabela 2.2, as maiores porosidades (número de iodo) obtidas pelos autores foram para os lodos que apresentaram baixas relações AH/AF.

Tabela 2.2 – Dados referentes à matéria orgânica e número de iodo dos carvões (Gascó *et al.*, 2005a)

Origem do lodo	COT (%)	AHT (%)	AH (%)	AF (%)	AH/AF	Número de iodo (mgI ₂ /g)
Tratamento primário	69,81	6,24	6,04	0,20	30,2	290
Digestão anaeróbia 1	76,78	14,40	3,12	11,30	0,28	403
Lagoa de sedimentação de águas residuárias	55,39	2,75	2,46	0,29	8,48	<100
Digestão anaeróbia 2	64,90	2,92	1,35	1,57	0,86	554

COT = carbono orgânico total; AHT = ácidos húmicos totais; AH = ácidos húmicos; AF = ácidos fúlvicos.

De acordo com Gascó *et al.* (2005a), as substâncias húmicas 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. As substâncias húmicas podem ser encontradas nos resíduos de materiais oriundos da decomposição da matéria orgânica, logo, espera-se encontra-las nos lodos biológicos. Resultados obtidos por Mendéz *et al.* (2005) mostraram que carvões ativados com maior teor de carbono foram obtidos a partir da carbonização de lodos de esgoto com altos teores de AF.

Apesar de importante, a influência da matéria orgânica não é profundamente analisada em trabalhos envolvendo a utilização de lodo biológico como material precursor na produção de carvão ativado. As análises usualmente se restringem ao teor de voláteis.

2.2.2 Metais

Uma preocupação na produção de carvões ativados a partir de lodos biológicos é a possível liberação de metais durante o uso do adsorvente produzido. Materiais precursores e respectivos adsorventes produzidos por Rio *et al.* (2005a) foram submetidos a testes de lixiviação para avaliar a estabilidade dos metais cobre, níquel, chumbo, zinco

e mercúrio. Os resultados mostraram que os metais pesados se apresentaram estáveis no interior dos materiais precursores e carvões ativados produzidos, sendo que a lixiviação de compostos metálicos foi baixa, não excedendo 2%.

Outros pesquisadores avaliaram o teor de metais dos carvões ativados a partir de lodos biológicos (HWANG *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2010; AGRAFIOTI *et al.*, 2013) e concluíram que os metais pesados são estáveis nos adsorventes produzidos a partir de lodo, sendo a carbonização capaz de reduzir seu potencial de liberação. Resultados obtidos por Mendéz *et al.* (2005) mostraram que não foi observada lixiviação dos metais cádmio, zinco, cobre, chumbo, níquel, crômio e ferro em carvões preparados a partir de lodos biológicos provenientes de digestão aeróbia e anaeróbia de diferentes plantas de tratamento de águas residuárias.

De acordo com Chen *et al.* (2002), metais pesados presentes nos lodos são enriquecidos com o processo de carbonização devido à volatilização da matéria orgânica. Os autores observaram que parcelas reduzidas de crômio (0,09%), cádmio (4,50%), cobre (0,17%) e chumbo (0,17%) foram lixiviados do carvão, indicando que os metais se encontram ligados à estrutura do carvão ou que o material possui capacidade de adsorção dos metais.

Segundo Kaur *et al.* (1987), a presença de metais favorece a ligação entre macromoléculas, gerando redução da evolução dos voláteis durante a carbonização e, conseqüentemente, gerando aumento do rendimento do carvão.

2.3 Produção de adsorventes utilizando lodo como material precursor e suas características

2.3.1 Carbonização

O desempenho da carbonização se dá pela combustão parcial e decomposição térmica do material precursor. Temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e material precursor devem ser levados em consideração, por afetarem as características físicas e químicas dos adsorventes produzidos.

A Tabela 2.3 apresenta os parâmetros utilizados na carbonização de lodos por diversos autores e os melhores resultados obtidos.

2.3.1.1 Efeitos da temperatura e tempo de residência

Segundo Sheha *et al.* (2013), maiores temperaturas levam a um aumento do número de iodo e área superficial específica porque em maiores temperaturas os voláteis que bloqueiam os sítios das superfícies dos carvões ativados são removidos. Em estudo envolvendo a carbonização em diferentes temperaturas, Lu *et al.* (1995) obtiveram a maior temperatura analisada (850 °C) como valor ótimo para produção do carvão.

Tabela 2.3 – Parâmetros de carbonização e resultados obtidos

Tipo do lodo	Parâmetros			AS	NI	Autor
	T	t	Tx			
DA, LD	400 – 850	30 – 180	20	85	-	Lu <i>et al.</i> (1995)
LP, LS, DA	450 e 650	60 e 120	3	-	554	Gascó <i>et al.</i> (2005a)
DA, DAe	450	60	-	16,81	-	Mendez <i>et al.</i> (2005)
LB	400 – 1000	60	-	100	-	Rio <i>et al.</i> (2005b)
LB	650	10	10	137	-	Zhang <i>et al.</i> (2005)
DA	650	30	40	60	489	Otero <i>et al.</i> (2009)
DA	300 – 500	30 – 90	17	18	-	Agrafioti <i>et al.</i> (2013)
LB	200 – 700	-	2,5 – 10	-	-	Utomo <i>et al.</i> (2013)
LB	900	20	-	67,6	-	Tan <i>et al.</i> (2015)
LB	600	60-120	20	16	-	Zhang <i>et al.</i> (2015)

- = não informado; T = temperatura (°C); t = tempo de residência (min); Tx = taxa de aquecimento (°C.min⁻¹); AS = área superficial específica (m².g⁻¹); NI = número de iodo (mg.g⁻¹); DA = digestão anaeróbia; DAe = digestão aeróbia; LP = lodo primário; LS = lagoa de sedimentação; LB = lodo biológico;

Gascó *et al.* (2005a), trabalhando com lodos de lagoa de sedimentação e digerido anaerobiamente, observaram que o rendimento do carvão diminui com o aumento da temperatura e dos tempos de residência. Resultados semelhantes foram obtidos por Rio *et al.* (2005b) e Bagreev *et al.* (2001). De acordo com Agrafioti *et al.* (2013), a

temperatura de carbonização é o fator mais importante durante a carbonização porque influencia no rendimento e no desenvolvimento da porosidade do carvão, de forma que quanto maior a temperatura, menor o rendimento e maior o desenvolvimento dos poros.

Utomo *et al.* (2013) produziram carvões a partir de lodo biológico de esgoto sanitário em temperaturas variando de 200 a 700 °C, durante tempos de residência entre 2 e 5 horas. Os autores observaram que, quanto maior a temperatura, maior foi a capacidade do carvão produzido de adsorver azul de metileno e quanto maior o tempo de residência, maior a perda de massa do lodo biológico.

2.3.1.2 Área superficial e porosidade

A análise mais usual para determinação da área superficial de carvões é pelo método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), sendo que carvões ativados comerciais tipicamente possuem área superficial BET entre 400 e 1500 m².g⁻¹ (ROZADA *et al.*, 2003). Outros métodos são utilizados, como o número de iodo. De acordo com a *American Society for Testing Materials* (ASTM) (1980), o número de iodo de carvões ativados deve ser de 600 a 1400 mgI₂.g⁻¹. Os carvões sem ativação produzidos a partir de lodos apresentados na Tabela 2.3 não apresentaram número de iodo na faixa determinada.

A evolução da estrutura porosa é importante para o desenvolvimento da área superficial já que a maior parte da mesma é atribuída aos microporos, com alguma contribuição de mesoporos presentes no carvão (LU *et al.*, 1995). A porosidade é constituída de poros com diferentes tamanhos e, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (1982), pode ser classificada em três principais grupos: macroporos (diâmetro maior do que 50 nanômetros), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nanômetros) e microporos (diâmetro menor que 2 nanômetros).

Apesar do tamanho médio de poros encontrados por Lu *et al.* (1995) para carvão produzido a partir de lodo biológico (proveniente do tratamento de esgoto sanitário digerido anaerobiamente) a 750 °C ter sido menor do que o produzido a 850 °C, a área superficial total formada foi menor. Em maior temperatura, muitos mesoporos constituídos de poros menores estavam presentes. Bagreev *et al.* (2001) produziram carvão a partir de fertilizante à base de lodo de esgoto sanitário que apresentou 30% de microporos, o que indica a potencialidade do material na adsorção de gases, que são melhor adsorvidos por microporos devido ao tamanho das moléculas na fase gasosa.

2.3.1.3 Química de superfície

Outro parâmetro a ser considerado quando se discute adsorventes produzidos a partir de lodos é a química de superfície, que exerce uma importante influência no comportamento adsorptivo do material final. A química de superfície pode afetar o processo de adsorção de forma a aumentar ou reduzir a afinidade do material por determinado adsorvato, independente do tamanho dos poros. Por exemplo, um carvão com área superficial baixa pode ser capaz de remover grandes quantidades de determinado composto devido a propriedades de troca iônica ou atração de superfícies com cargas elétricas opostas.

A superfície química do carvão sem ativação (produzido a partir de fertilizante à base de lodo) obtida por Bagreev *et al.* (2001) foi atribuída à combinação ácida dos óxidos de metais (como sílica, alumínio ou ferro), da basicidade da matéria carbonácea e do nitrogênio orgânico na forma de grupos de superfície. De acordo com os autores, a presença do nitrogênio e ferro, além do volume de microporos, pode oferecer vantagens significativas na aplicação dos carvões como adsorventes de gases ácidos.

O pH de amostras de materiais carbonáceos fornece informação sobre a acidez e basicidade da superfície (Seredych e Bandosz, 2006). As amostras de carvões produzidos a partir de lodo biológico de tratamento de águas residuárias e de lodo de indústria de óleo analisadas por Seredych e Bandosz (2006) foram alcalinas.

Os resultados de caracterização química dos resíduos carbonáceos encontrados por Rio *et al.* (2005b) mostraram que, com o aumento da temperatura, ocorre uma redução dos grupos ácidos de superfície, enquanto a quantidade de grupos básicos aparentemente aumentou. O pH de superfície e o ponto de carga zero confirmaram que o caráter básico do lodo biológico carbonizado aumentou com o aumento da temperatura.

2.3.1.4 Efeito da pré-secagem

Lu *et al.* (1995) e Jeyaseelan e Qing (1996) concluíram que carvões secados previamente à carbonização apresentaram maiores áreas superficiais. Lu *et al.* (1995) também obteve aumento da área superficial com a pré-secagem, sendo que a diferença foi de 10 para 35 m².g⁻¹ para a amostra previamente seca. Esse aumento pode ser atribuído ao desenvolvimento preliminar da estrutura microporosa durante a secagem do lodo.

2.3.2 Ativação física

A Tabela 2.4 apresenta os parâmetros utilizados na ativação física de diferentes tipos de lodos por diversos autores e os melhores resultados obtidos. A ativação física, apesar do termo inferir um fenômeno físico, consiste na reação do carvão com gases oxidantes como dióxido de carbono (CO_2), vapor (H_2O), ar atmosférico ou uma combinação desses, em temperaturas entre 600 e 1000°C. A eliminação dos átomos mais reativos se dá pela sua reação com o gás (RODRIGUEZ-REINOSO E MOLINA-SABIO, 1988). O processo de ativação pode ser realizado após ou junto da carbonização.

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando o carvão ativado apropriado para o uso em processo de adsorção de gases. Já a ativação química gera carvões com poros maiores, sendo mais adequada para aplicações de adsorção na fase líquida (SOARES, 2001).

Uma vez que a ativação química oferece um risco potencial de poluição para a água e ar devido à geração de efluentes ácidos, básicos e que podem conter metais, a ativação física pode ser mais viável para produção de carvão ativado, pois o processo de ativação física não gera efluentes (Li *et al.*, 2011a).

2.3.2.1 Efeito do agente ativante

Conforme apresentado na Tabela 2.4, dentre os agentes ativantes físicos, CO_2 é o gás preferido para a ativação física pois pode ser facilmente manuseado e permite um controle razoável do processo. Em geral, utilizando-se esse gás ocorre a criação de pequenos microporos, enquanto a ativação com vapor d'água promove somente a ampliação dos microporos já existentes na estrutura do carvão (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007; RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

No entanto, Ros *et al.* (2006) concluíram que ativação física com CO_2 foi ineficaz para um desenvolvimento de poros eficiente. Monsalvo *et al.* (2011) também utilizaram CO_2 e não obtiveram áreas superficiais elevadas, sendo que a ativação química produziu carvão ativado com área superficial vinte vezes maior do que a obtida por ativação física.

Tabela 2.4 – Parâmetros de ativação física e resultados obtidos

Tipo do lodo	Parâmetros de carbonização			Parâmetros de ativação física				AS	NI	Autor
	T	t	T _x	T	t	T _x	Ativante			
DA	450-850	-	5 e 60	1100	-	15	O ₂	-	-	Inganzo <i>et al.</i> (2001)
	540-850	-	5 e 60	1100	-	15	CO ₂	-	-	
DA, DAe	450	60	-	275	240	-	O ₂	102,1	-	Mendéz <i>et al.</i> (2005)
LB	700	30	15	670-800	120-240	5	CO ₂	62	269	Ros <i>et al.</i> (2006)
LP	300	60	-	850	40	-	H ₂ O	280	190-200	Li <i>et al.</i> (2011a, b, c)
LC	-	-	-	200-400	30-240	10	O ₂	92	-	Monsalvo <i>et al.</i> (2011)
	-	-	-	700 e 800	30-240	10	CO ₂	97	-	

- = não informado; T = temperatura (°C); t = tempo (min); T_x = taxa de aquecimento (°C.min⁻¹); AS = área superficial (m².g⁻¹); NI = número de iodo (mg/g); DA = digestão anaeróbia; DAe = digestão aeróbia; LB = lodo biológico; LP = lodo biológico de indústria de papel; LC = lodo biológico de indústria de cosméticos.

Li *et al.* (2011a, b) utilizaram H₂O como agente ativante e o mesmo foi eficaz no aumento das propriedades adsorptivas dos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico de indústria de papel.

2.3.2.2 Área superficial e porosidade

Resultados por Li *et al.* (2011a) mostram que contribuições da área superficial e do volume de poros originados por microporos (poros menores do que 2 nanômetros) foram de 29% e 13% da área superficial e volume de poros totais do carvão ativado, respectivamente. Os resultados indicam que o desenvolvimento de mesoporos (poros entre 2 e 50 nanômetros) e macroporos (poros maiores do que 50 nanômetros) foi superior ao desenvolvimento de microporos no carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de papel por ativação física.

De acordo com Monsalvo *et al.* (2011), o teor de cinzas de 23% do material precursor (lodo biológico de indústria de cosméticos) limitou severamente o desenvolvimento da porosidade por ativação física com CO₂ ou ar, já que os agentes ativantes não afetam as cinzas a fim de promover o desenvolvimento da porosidade.

Os dados das áreas superficiais dos carvões ativados por ativação física apresentados na Tabela 2.4 mostram valores baixos comparados às áreas superficiais obtidas na ativação química, apresentados na Tabela 2.5.

2.3.2.3 Química de superfície

Os parâmetros químicos do carvão ativado são determinados pela presença de heteroátomos na estrutura do carvão ativado. Oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e fósforo, e elétrons deslocalizados na estrutura do carvão ativado determinam a basicidade ou acidez de sua superfície (BOUALEM *et al.*, 2014).

Os potenciais zeta obtidos por Li *et al.* (2011a) para carvões ativados a base de lodo biológico de indústria de papel foram de -43 a -44 mV. Os resultados indicam a existência de grupos funcionais de superfície carregados negativamente na superfície dos carvões ativados. Os valores negativos do potencial zeta sugerem que poluentes com carga positiva serão mais facilmente adsorvidos, o que foi confirmado pelos testes de adsorção realizados posteriormente por Li *et al.* (2011a).

2.3.3 Ativação Química

Durante a ativação química, o material precursor é misturado aos agentes ativantes antes ou após a carbonização. A mistura é usualmente realizada em determinada relação agente ativante : material precursor, o material é lavado para remoção do agente ativante até pH próximo do neutro e então carbonizado.

Quando realizado apropriadamente, a ativação química oferece vantagens como tempo reduzido de ativação, rendimento alto e boas propriedades adsorptivas do produto final. No entanto, são encontradas dificuldades na recuperação do agente ativante, que pode gerar aumento do custo geral de produção (Lu e Lau, 1996).

A Tabela 2.5 apresenta os parâmetros utilizados na ativação química de lodos por diversos autores e os melhores resultados obtidos.

2.3.3.1 Efeito do agente ativante

Vários agentes ativantes podem ser utilizados no processo de ativação química: hidróxido de potássio (KOH), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco (ZnCl₂), entre outros (Lu and Lau, 1995).

Hunsom e Autthanit (2013), utilizaram H₃PO₄, carbonato de potássio (K₂CO₃) e KOH como agentes ativantes, conforme mostra a Tabela 2.5. A ativação com K₂CO₃ produziu menor área superficial e menor quantidade de grupos funcionais de superfície oxigenados nos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico têxtil. Ativação com H₃PO₄ e KOH, segundo os autores, produziram materiais com propriedades texturais melhores e próximas às propriedades de carvões comerciais.

Ros *et al.* (2006) concluíram que ativação com H₃PO₄ foi ineficaz para um bom desenvolvimento de poros utilizando lodo biológico proveniente de tratamento de esgoto sanitário como material precursor, apresentando área superficial de 17 m².g⁻¹. Agrafioti *et al.* (2013) obtiveram resultados semelhantes com H₃PO₄, sendo que a área superficial do carvão ativado utilizando o agente ativante foi de 4 m².g⁻¹.

Tabela 2.5 – Parâmetros de ativação química e resultados obtidos

Tipo do lodo	Parâmetros de carbonização			Parâmetros de ativação química				AS	ASac	NI	Autor
	T	t	T _x	T	t	T _x	Ativante				
LB	-	-	-	440-950	30-180	20	ZnCl ₂	220	-	-	Lu e Lau (1996)
	-	-	-	440-950	30-180	20	H ₂ SO ₄	220	-	-	
DA	-	-	-	500	120	15	ZnCl ₂	-	647	-	Chen <i>et al.</i> (2002)
DA	-	-	-	625	30	15	H ₂ SO ₄	-	390	771	Rozada <i>et al.</i> (2003)
DAe	-	-	-	700	30	15	H ₂ SO ₄	-	253	575	Martin <i>et al.</i> (2004)
DAe	-	-	-	600-800	60-180	20	H ₂ SO ₄	352	-	-	Rio <i>et al.</i> (2005a)
DAe	-	-	-	450	240	5	H ₃ PO ₄	17	-	-	Ros <i>et al.</i> (2006)
	-	-	-	700	60	5	NaOH	-	1224	-	
	-	-	-	700	60	5	KOH	-	1686	-	
DAe	700	31	15	700	60	5	KOH	-	1882	-	Lillo-Ródenas <i>et al.</i> (2008)
LS	0-600	-	2.5-10	850	60	6	KOH	100	-	-	Shen <i>et al.</i> (2008)
	0-600	-	2.5-10	930	60	6	KOH	83	-	-	
LC	-	-	-	450-750	30	10	KOH	-	1832	-	Monsalvo <i>et al.</i> (2011)
DA	-	-	-	Micro-ondas	10	-	H ₃ PO ₄	-	290,6	-	Wang <i>et al.</i> (2011)
	-	-	-	Micro-ondas	10	-	ZnCl ₂	-	377,1	-	
LB	-	-	-	600	180	10	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	-	321	-	Gu <i>et al.</i> (2013)

Tabela 2.6 – Cont.

Tipo do lodo	Parâmetros de carbonização			Parâmetros de ativação química				AS	ASac	NI	Autor
	T	t	Tx	T	t	Tx	Ativante				
DA	-	-	-	300-600	30-90	15	ZnCl ₂	307	-	203,7	Sheha <i>et al.</i> (2013)
	-	-	-	300-600	30-90	15	H ₂ SO ₄	297	-	205,7	
DA	-	-	-	300-500	30-90	17	K ₂ CO ₃	90	-	-	Agrafioti <i>et al.</i> (2013)
	-	-	-	300-500	30-90	17	H ₃ PO ₄	4	-	-	
LT	400	120	10	500-900	30	10	KOH	-	975	-	Hunsom e Autthanit (2013)
	400	120	10	500-900	30	10	H ₃ PO ₄	-	795	-	
	400	120	10	500-900	30	10	K ₂ CO ₃	-	<20	-	
LT	400	120	10	400-600	60	10	ZnCl ₂	5,8	172	178	Nunthaprechachan <i>et al.</i> (2013)
	400	120	10	400-600	60	10	HNO ₃	10,1	9,3	0	
	400	120	10	400-600	60	10	KOH	9,1	629	1.274	
LB	-	-	-	600	60	10	H ₃ PO ₄	296	-	-	Boualem <i>et al.</i> (2014)
LB	-	-	-	600	120	10	KOH	-	471	-	Gu <i>et al.</i> (2014)
LB	-	-	-	500	60	20	ZnCl ₂	-	517,4	-	Kong <i>et al.</i> (2014)
	-	-	-	500	60	20	AC	-	200,2	-	
	-	-	-	500	60	20	ZnCl ₂ + AC	-	792,4	-	
LT	-	-	-	298-802	9-186	10	KOH	311,6	-	-	Kaçan (2016)
LB	-	-	-	500-800	15-60	5	ZnCl ₂	-	679	-	Reis <i>et al.</i> (2016)

- = não informado; T = temperatura (°C); t = tempo (min); Tx = taxa de aquecimento (°C.min⁻¹); AS = área superficial(m².g⁻¹); ASac = área superficial após lavagem ácida(m².g⁻¹); NI = número de iodo (mg.g⁻¹); AC = ácido cítrico; LB = lodo biológico; DA = digestão anaeróbia; DAe = digestão aeróbia; LS = lagoa de sedimentação; LC = lodo biológico de indústria de cosméticos; LT = lodo biológico de indústria têxtil.

Hidróxidos alcalinos, como NaOH e KOH, produzem materiais altamente porosos (com área superficial em torno de $1700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (ROS *et al.*, 2006). Anfruns *et al.* (2011) concluíram que ativação alcalina é efetiva na geração de uma ótima textura, que combina micro e mesoporos.

De acordo com Lillo-Ródenas *et al.* (2008), KOH não reage somente com a matéria carbonácea, mas também produz uma reação com a matéria inorgânica presente nos materiais precursores. Segundo os autores, a porosidade obtida nos carvões ativados a partir de lodo de esgotos foi maior do que as obtidas com outros materiais carbonáceos precursores, como carvão, materiais lignocelulósicos, fibras, entre outros, sob as mesmas condições de preparo. Shen *et al.* (2008) também produziram adsorvente a partir de lodo de lagoa de sedimentação utilizando ativação com KOH e obtiveram resultados promissores na adsorção de corantes. Gu *et al.* (2014) utilizaram lodo biológico de esgoto sanitário e palha de cana como materiais precursores para produção de carvões ativados com KOH. Os resultados mostraram a capacidade dos produtos finais em adsorver intermediários naftalenos de solução aquosa sendo que, o carvão ativado produzido a partir da mistura dos materiais apresentou maior capacidade de adsorção do que os materiais separados.

Segundo Smith *et al.* (2009), altas áreas superficiais podem ser alcançadas utilizando KOH como agente ativante. Monsalvo *et al.* (2011) obtiveram área superficial de $1.832 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e os resultados, comparados aos de carvões ativados fisicamente com ar ou CO_2 , mostraram que KOH foi mais eficiente, conforme apresentado na Tabela 2.5.

Apesar de apresentarem diferenças quanto ao desenvolvimento de poros, área superficial e química de superfície com a utilização de diferentes agentes ativantes (conforme apresentado na Tabela 2.5), Nunthaprechachan *et al.* (2013) não obtiveram diferenças de adsorção de azul de metileno utilizando os agentes ativantes ZnCl_2 , HNO_3 e KOH.

Kong *et al.* (2014) testaram ZnCl_2 , ácido cítrico e uma combinação de ambos para ativação de carvão produzido a partir de lodo de esgoto. Conforme mostrado na Tabela 2.5, a área superficial do carvão ativado com ambos os agentes ativantes ($792,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) foi maior do que a soma dos carvões ativados com ZnCl_2 ($517,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e com ácido cítrico ($200,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) separadamente.

Martin *et al.* (2004) utilizaram H_2SO_4 como agente químico na ativação de lodo biológico de esgoto sanitário e o material final apresentou aumento do teor de enxofre,

que pode ser devido à formação de sulfatos de hidrogênio, uma vez que o ácido sulfúrico que não reagiu não é removido pela lavagem após a carbonização, segundo Genceli *et al.* (2002). Rozada *et al.* (2003) também utilizaram H_2SO_4 e produziu carvão ativado promissor para adsorção de corantes. Lu e Lau (1995) concluíram que carvões ativados com H_2SO_4 apresentaram maior quantidade de macroporos em relação aos microporos e mesoporos.

O $ZnCl_2$ é um agente ativante muito usado na preparação de carvões ativados tanto em proporções laboratoriais (BEVIA *et al.*, 1984; CATURLA *et al.*, 1991) quanto em industriais (WIGMANS, 1989; JANKOWSKA *et al.*, 1991). Wang *et al.* (2011) utilizaram micro-ondas para preparo de carvão ativado com H_3PO_4 ou $ZnCl_2$ como agentes ativantes. Os resultados obtidos em relação à remoção de cobre de solução aquosa foram efetivamente promissores. Os autores ainda encontraram maior desenvolvimento de porosidade utilizando $ZnCl_2$ do que H_3PO_4 . Reis *et al.* (2016) compararam carvão ativado a partir de lodo utilizando carbonização convencional e micro-ondas. O agente ativante utilizado foi $ZnCl_2$ e área superficial de $501 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ foi obtida pela ativação com micro-ondas e de $679 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para carbonização convencional. Logo, carbonização convencional é preferível para produção de carvão ativado.

Wen *et al.* (2011) também utilizaram $ZnCl_2$ para ativação de carvão a partir de lodo biológico de esgoto sanitário e os resultados mostraram uma excelente performance adsorptiva para formaldeído, sendo que a área superficial do material derivado de lodo biológico ($509,88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) foi superior à de carvão ativado comercial produzido a partir de casca de coco ($453,79 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e de carvão ($381,32 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Sheha *et al.* (2012) determinaram as melhores condições de ativação química para lodos biológicos de esgoto sanitário utilizando $ZnCl_2$ e H_2SO_4 como agentes ativantes. O carvão ativado com $ZnCl_2$ apresentou área superficial entre $187,5 - 307 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto o ativado com H_2SO_4 apresentou área superficial entre $184,3 - 297,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, conforme apresentado na Tabela 2.5.

Uma preocupação quanto à produção de carvão ativado a partir de lodo biológico utilizando ativação química é a liberação de metais pesados perigosos durante o reuso do produto final. Chen *et al.* (2002) utilizaram $ZnCl_2$ como agente ativante e concluíram que a concentração de zinco lixiviado do carvão ativado aumentou em torno de 10 vezes, sugerindo que a etapa de lavagem de $ZnCl_2$ foi inadequada. Apesar dos metais serem amplamente retidos no carvão ativado, uma pequena percentagem de metais foi lixiviada

dos carvões. A quantidade lixiviada dos metais, com exceção do zinco, foi dentro do aceitável para a maioria dos efluentes industriais.

Um agente ativante diferente dos usualmente utilizados foi estudado por Gu *et al.* (2013), que usou reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) para ativação de lodo de esgoto. O agente ativante permitiu aumento da área superficial e do desenvolvimento da porosidade com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nos estágios iniciais do processo. No entanto, de acordo com Gu *et al.* (2013), o aumento da concentração do reagente ao longo do processo resultou na diminuição da área superficial, que pode estar relacionado ao esgotamento do conteúdo de carbono.

2.3.3.2 Efeito da relação agente ativante : material precursor

Ros *et al.* (2006) obtiveram melhora da capacidade adsorptiva do carvão ativado com o aumento da relação KOH : lodo de esgoto, gerando área superficial de até 1700 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Kaçan e Kutahyali (2012) e Sheha *et al.* (2012) obtiveram resultados semelhantes. Lillo-Ródenas *et al.* (2008) estenderam os estudos de Ros *et al.* (2006) para produção de carvão ativado a partir de lodo biológico de esgoto utilizando baixas relações de KOH : material precursor. Os resultados mostraram que a baixa relação produziu carvão ativado com área superficial de 1301 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

De acordo com Rio *et al.* (2005a), o aumento da taxa de impregnação com H_2SO_4 acarretou em um aumento do caráter ácido dos adsorvetes pois esse fator apresentou impacto positivo na quantidade de grupos de superfície ácidos e um efeito negativo na quantidade de grupos básicos. Kaçan (2016) deduziu que maiores taxas de impregnação não necessariamente exercem efeito positivo no desenvolvimento de maiores áreas superficiais de carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico têxtil. De acordo com Boualem *et al.* (2014), o aumento da taxa de impregnação utilizando H_3PO_4 influenciou a área superficial e o desenvolvimento de porosidade, de forma que aumentou a mesoporosidade até ocorrer colapso de poros, causando uma redução do volume de microporos.

É possível observar que as características de carvões ativados por ativação química dependem do material precursor, do agente ativante, da relação entre estes, da temperatura de ativação e do tempo de residência. Do ponto de vista econômico, é interessante utilizar menores relações, visando a utilização de menores quantidades de

reagentes e, conseqüentemente, a produção de menores quantidades de efluentes na etapa de lavagem.

2.3.3.3 Área superficial e porosidade

O processo de ativação permite a criação e desenvolvimento da superfície e do volume dos poros, originando características adsorptivas nos carvões ativados (RIO *et al.*, 2005a). A estrutura porosa final do carvão ativado é governada pela estrutura do precursor e pelas condições de ativação (BANSAL *et al.*, 1988).

Chen *et al.* (2002) obtiveram carvões ativados com notável área superficial, formada principalmente por meso e macroporos. Algumas partículas presas dentro dos poros foram observadas e possivelmente poderiam bloquear o acesso aos poros. Segundo os autores, aparentemente, a capacidade adsorptiva do carvão ativado aumentou devido ao procedimento de lavagem após a carbonização.

Martin *et al.* (2004) obtiveram baixa área superficial em carvão ativado a partir de lodo de esgoto, devida à reduzida quantidade de microporos na superfície do material. Os mesoporos desenvolveram-se bem, com volume similar aos mesoporos encontrados em carvões ativados. Rio *et al.* (2005a) encontraram resultados de área superficial variando de 59 a 352 m².g⁻¹, corroborando os valores encontrados por Lu e Lau (1996) e Rozada *et al.* (2003), conforme apresentado na Tabela 2.5.

Kaçan (2016) concluiu que o parâmetro que exerce maiores efeitos na área superficial é a temperatura de carbonização. Hunsom e Autthanit (2013) testaram ativação em diferentes temperaturas (500 – 900 °C) no preparo de carvão ativado a partir de lodo biológico de esgoto e concluiu que a temperatura 800 °C originou maiores valores de áreas superficiais.

Shen *et al.* (2008) testaram duas temperaturas para ativação química. A amostra preparada a 850 °C apresentou principalmente microporos. A preparada a 930 °C aparentemente apresentou alguns meso e macroporos, o que sugere que alguns microporos foram aumentados e conectados em temperaturas maiores. Liu *et al.* (2013) e Boualem *et al.* (2014) verificaram que carvões ativados a partir de lodo de esgoto continham principalmente mesoporos.

Os valores obtidos por Lillo-Ródenas *et al.* (2008) para área superficial foram muito maiores do que os reportados em outros trabalhos, conforme mostra a Tabela 2.5.

De maneira geral, os resultados apresentados na Tabela 2.5 mostram maiores áreas superficiais para os carvões ativados por ativação química do que os produzidos por ativação física, apresentados na Tabela 2.4.

2.3.3.4 Química de superfície

A capacidade adsortiva de carvões ativados não é influenciada somente por suas propriedades texturais, mas também por sua química de superfície. A química de superfície é atribuída à elétrons não pareados de alguns grupos funcionais que influenciam a força de atração entre adsorvato e adsorvente (ROZADA *et al.*, 2003).

De acordo com Chen *et al.* (2002), a acidez de um carvão ativado é atribuída à existência de grupos funcionais ácidos em sua superfície, incluindo funcionalidades carbonila, lactona, carboxila e hidroxilas.

Wen *et al.* (2011) encontraram principalmente grupos hidrofílicos como hidroxilas, aminas, nitros e carbonilas na superfície dos carvões ativados produzidos, o que pode conferir acidez ao material. A presença de grupos funcionais como carboxilas, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas e anidridos foram observados por Kaçan e Kutahyali (2012). Esses grupos funcionais determinam o caráter ácido ou básico dos carvões ativados produzidos (SMITH *et al.*, 2009; OTOWA *et al.*, 1996).

Nunthaprechachan *et al.* (2013) observaram que a ativação e carbonização de lodo biológico têxtil induziu a geração de grandes quantidades de grupos funcionais de superfície oxigenados. A quantidade desses grupos, especialmente de grupos carbonilas, afetou positivamente a adsorção de dibenzotiofeno, utilizado como adsorvato no estudo. Os grupos oxigenados também exerceram importante papel na dessulfurização adsortiva de glicerol bruto no estudo realizado por Hunsom e Autthanit (2013).

O baixo pH do carvão ativado à base de lodo biológico de esgoto sanitário produzido por Martin *et al.* (2003) deve-se à presença de grupos funcionais ácidos de superfície, enquanto a superfície de carvão ativado comercial foi considerada hidrofóbica por natureza, sem grupos funcionais detectados. A presença de grupos funcionais ionizáveis pode render em uma superfície carregada positiva ou negativamente em função do pH do meio aquoso.

De acordo com Rio *et al.* (2005a), a temperatura de ativação e o tempo de residência exercem efeito negativo na quantidade de grupos funcionais de superfície

ácidos e básicos. Conforme Boehm (1966), os grupos funcionais se decompõem em elevadas temperaturas e essa decomposição aumenta com o aumento do tempo de residência. O aumento da relação agente ativante : material precursor acarreta aumento no caráter ácido do carvão ativado (Rio *et al.*, 2006). Os resultados obtidos por Liu *et al.* (2013) mostraram que grupos ácidos foram dominantes na superfície de carvão ativado à base de lodo biológico proveniente do tratamento de esgoto sanitário.

2.3.4 Lavagem ácida

Na Tabela 2.6 são apresentadas áreas superficiais antes e após lavagem ácida. É possível observar aumento considerável da área superficial após o passo de lavagem com ácido.

Tabela 2.7 – Área superficial de carvões ativados antes e após lavagem ácida

Tipo do lodo	Tipo de ativação	AS antes	AS após	Autor
DAe	AF com CO ₂	62	269	Ros <i>et al.</i> , (2006)
LB	-	99	122	Bagreev <i>et al.</i> , (2001)
DA e DAe	AF com ar	81	105	Mendez <i>et al.</i> (2005)
LT	AQ com KOH	69	135	Kaçan e Kutahyali (2012)
	AQ com ZNCl ₂	6	172	
LT	AQ com HNO ₃	10	9	Nunthaprechachan <i>et al.</i> (2013)
	AQ com KOH	9	629	

- = sem ativação; AQ = Ativação química; AF = Ativação física; AS = área superficial (m².g⁻¹); DA = digestão anaeróbia; DAe = digestão aeróbia; LB = lodo biológico; LT = lodo biológico têxtil.

Segundo Ros *et al.* (2006), uma simples lavagem com ácido clorídrico acarreta em um aumento significativo na capacidade adsortiva de alguns carvões ativados a partir de lodo biológico. O passo não só remove parcela da matéria inorgânica, mas também aumenta a acessibilidade aos poros dos carvões. Kaçan e Kutahyali (2012) e Nunthaprechachan *et al.* (2013) alcançaram aumento da área superficial de seus carvões ativados a partir de lodo biológico de indústria têxtil aplicando a etapa de lavagem ácida com ácido clorídrico após a ativação. No processo de ativação com HNO₃, Nunthaprechachan *et al.* (2013) não obtiveram melhora da área superficial com a etapa de lavagem ácida.

Quando a finalidade do carvão ativado for remoção de metais, os cátions trocáveis do adsorvente podem ser substituídos por H⁺, logo, a lavagem com ácido clorídrico pode

aumentar a eficiência de captura de metais, aumentando a capacidade de troca catiônica (VELGHE *et al.*, 2012).

2.4 Aplicações do carvão ativado à base de lodo biológico

2.4.1 Remoção de fenol e compostos fenólicos

Segundo Smith *et al.* (2009), a capacidade de remoção de fenol por carvão ativado a partir de lodo biológico proveniente de tratamento de esgoto sanitário é relativamente baixa. As capacidades de remoção de fenol obtidas com os carvões produzidos a partir de lodo biológico por Martin *et al.* (1996), Chen *et al.* (2002) e Rio *et al.* (2005a) foram menores do que as obtidas para carvão comercial (NEVSKAIA *et al.*, 1999). Khalili *et al.* (2002) obtiveram resultados melhores do que carvão comercial utilizando lodo biológico de indústria de papel como material precursor.

Kong *et al.* (2014) utilizaram carvão ativado a base de lodo biológico como adsorvente para remoção de derivados de benzeno (4-clorofenol, fenol. Ácido beizoico e 4-hidroxilbenzoico). Os resultados mostraram remoção efetiva dos derivados. Monsalvo *et al.* (2011; 2012) aplicaram carvão ativado a base de lodo na adsorção de 4-clorofenol e encontraram bons resultados, apesar da área superficial reduzida do adsorvente produzido.

2.4.2 Remoção de compostos corantes

A presença de grupos funcionais ácidos na superfície dos carvões ativados a base de lodo e o tamanho dos poros apresentam importantes papéis na determinação no alcance da adsorção. Martin *et al.* (2003) sugeriram que interações não específicas apresentam uma importante característica na adsorção de corantes por carvões ativados a base de lodo, sendo que a adsorção ainda foi elevada apesar da carga de superfície oposta em função do pH do meio. A maior capacidade de adsorção do carvão ativado produzido pelos autores em relação ao carvão ativado comercial foi atribuída aos poros maiores do material. De acordo com Rio *et al.* (2005a), corantes aniônicos e catiônicos em solução aquosa são fortemente dependentes de micro e mesoporos.

Rio *et al.* (2005b) utilizaram corantes ácidos e básicos em estudos de adsorção e os resultados revelaram que carvão ativado à base de lodo biológico de esgoto sanitário é um interessante material para adsorção dos íons, apresentando bons resultados de adsorção.

Li *et al.* (2011a) realizaram testes de adsorção em colunas fixas com corante azul de metileno (básico) e vermelho reativo (ácido) e obtiveram resultados que mostraram que o tempo de ruptura e o tempo de exaustão do carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de indústria de papel aumentaram com a diminuição da concentração inicial de corante, do tamanho da partícula, taxa do fluxo e com o aumento da massa de adsorvente. Os resultados obtidos para carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de indústria de papel foram melhores dos obtidos para carvão comercial, indicando o potencial do carvão ativado a base de lodo na remoção de corantes. Os autores obtiveram menor taxa de dessorção para o azul de metileno do que para o vermelho reativo, o que demonstra que o corante catiônico estava mais estável do que o aniônico na superfície do adsorvente produzido.

Testes com corantes de mesma natureza foram realizados por Rozada *et al.* (2003). Os autores observaram que o adsorvente a base de lodo exibiu alta afinidade por azul de metileno comparado à safranina (ou corante vermelho básico), exibindo adsorção mais rápida e em maior quantidade.

Liu *et al.* (2013) concluíram que o pH, dose do adsorvente, tempo de adsorção, concentração inicial do corante e temperatura influenciam na adsorção de azul de metileno. Os resultados sugerem que a adsorção física de azul de metileno em carvão ativado produzido a partir de lodo biológico foi dominante. Shen *et al.* (2008) e Utomo *et al.* (2013) trabalharam com adsorção de azul de metileno em carvão ativado a base de lodo biológico e obtiveram bons resultados de adsorção.

Diferentes carvões ativados a partir de lodo biológico de indústria têxtil foram utilizados por Kaçan (2016) para adsorção de corantes. Conforme esperado pelo autor, melhores resultados de adsorção foram obtidos pelos carvões com maior área superficial.

Os corantes, principalmente o azul de metileno, são os compostos mais utilizados nos testes de adsorção aplicando carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico, sendo removidos satisfatoriamente. A capacidade e o comportamento de adsorção variam dependendo da natureza ácida ou básica do corante.

2.4.3 Remoção de enxofre

Segundo Kim *et al.* (2006), os carvões ativados têm maior capacidade de adsorção e seletividade para remoção de composto organossulfúricos devido à presença de interações de ligação de hidrogênio envolvendo seus grupos funcionais de superfície.

Resultados experimentais obtidos por Lu e Lau (1996) mostraram que adsorvente derivado de lodo biológico foi capaz de adsorver sulfeto de hidrogenio (H₂S). A capacidade mostrou-se menor do que a de carvão ativado comercial.

Hunsom e Autthanit (2013) estudaram a dessulfurização de glicerol bruto de óleo usado / metanol. Carvões ativados com melhores propriedades texturais apresentaram maior capacidade de adsorver contaminantes do glicerol bruto pré-tratado. De acordo com os autores, a química de superfície, propriedades texturais, tempo de adsorção e a taxa de agitação influenciaram a dessulfurização adsortiva do glicerol bruto.

Boualem *et al.* (2014) estudaram as aplicações do carvão ativado a base de lodo biológico em fase gasosa utilizando dióxido de enxofre (SO₂). A capacidade de adsorção foi associada ao tamanho médio de microporos e os resultados mostraram que os carvões ativados produzidos a partir de lodos de esgoto sanitário são adsorventes promissores para aplicação em fase gasosa.

O estudo realizado por Nunthaprechachan *et al.* (2013) testou dessulfurização de bibenzotiofeno utilizando carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de indústria têxtil. Comparando a capacidade máxima adsorvida com outros autores (WANG *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2008), os autores concluíram que estudos futuros devem ser desenvolvidos a fim de aumentar a área superficial e a capacidade adsortiva dos carvões ativados produzidos.

2.4.4 Remoção de metais

De acordo com Smith *et al.* (2009) pode-se concluir que, a fim de se alcançar uma alta quantidade de adsorção de cátions, uma elevada capacidade de troca catiônica e química superficial favorável são mais importantes do que a porosidade dos carvões ativados a partir de lodo biológico. Carvões ativados quimicamente foram mais efetivos na adsorção de metais do que os ativados fisicamente devido às suas elevadas áreas superficiais e fácil acesso aos grupos funcionais de superfície (XU *et al.*, 2015).

- **Cobre**

Segundo Smith *et al.* (2009), carbonização é a técnica mais efetiva para maximização de captura de Cu^{2+} . De acordo com Seredych e Bandosz (2006) e Xu *et al.* (2015), remoção de cobre por adsorção em carvão ativado a base de lodo é fortemente dependente do pH e influenciada pelos grupos funcionais de superfície do carvão ativado. Conforme o pH aumenta, mais grupos funcionais dissociam e originam sítios de ligações para o metal. Troca catiônica, principalmente com cálcio, magnésio e zinco, parece ser o mecanismo de reação mais plausível, segundo os autores. De acordo com Pamukoglu e Kargi (2007), a remoção de Cu^{2+} aumentou em pH entre 3 e 6, devido à maior quantidade de cargas negativas, foi desprezível em pH menor do que 3 e em pH maior do que 6 ocorreu precipitação, levando à rápida adsorção de Cu^{2+} da solução quosa. Segundo Rio *et al.* (2005a), a capacidade de adsorção depende da capacidade de troca catiônica e do desenvolvimento de poros.

O cobre também pode formar um precipitado (DU *et al.*, 1997). A precipitação do cobre (hidróxido ou hidroxilcarbonato) na superfície e formação de complexos de superfície podem ser responsáveis pelas mudanças na porosidade do carvão ativado após a adsorção de cobre (Seredych e Bandosz, 2006).

- **Ferro**

Mendez *et al.* (2005) aplicaram carvão ativado a base de lodo biológico na remoção de Fe^+ . Os resultados mostraram que os carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico podem ser utilizados como adsorventes baratos para eliminar o metal da água. Os adsorventes produzidos não foram solúveis em água e não foi observada lixiviação de metais de acordo com Gascó *et al.* (2005a).

- **Crômio**

Tan *et al.* (2015) realizaram experimentos de equilíbrio estático para distinguir o desempenho de adsorção entre dois estados de valência de cromo em carvão ativado derivado de lodo biológico proveniente de tratamento de esgoto sanitário. A capacidade

de remoção indicou que Cr (III) é muito mais fácil de ser adsorvido do que Cr (VI). Os autores observaram que não ocorreram alterações significativas nos grupos funcionais da superfície do adsorvente antes e após o equilíbrio de adsorção.

De acordo com Mohan *et al.* (2011), o mecanismo dominante para a adsorção de Cr (VI) em carvões ativados a base de lodo biológico é consistido na adsorção de Cr (VI) e na subsequente redução de Cr (VI) adsorvido em Cr (III). O Cr (III) pode ser adsorvido novamente por complexação superficial e processos de precipitação (LI *et al.*, 2012a, b; GONG *et al.*, 2013). Os carvões ativados a base de lodo biológico de esgoto sanitário aumentam a remoção de cromo hexavalente tóxico para cromo trivalente menos tóxico em água (XU *et al.*, 2015).

Em estudos realizados por Zhang *et al.* (2013a, b), verificou-se que os adsorventes a base de lodo biológico de esgoto sanitário apresentavam grande capacidade e afinidade para o Pb (II) e Cr (VI). Uma vez que a poluição combinada da atrazina e desses metais foram relatadas em alguns ambientes (YUE *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2014), Zhang *et al.* (2015) selecionou os metais pesados Pb (II) e Cr (VI) para analisar a viabilidade da utilização de carvão ativado a base de lodo biológico em uma cena de poluição combinada. Os autores descobriram que quando os metais pesados e a atrazina coexistem no meio, os íons Pb (II) e Cr (VI) podem suprimir a adsorção de atrazina, e tal redução é proporcional à concentração de Pb (II) ou Cr (VI), o que aparentemente indica que a aplicação do carvão ativado a base de lodo biológico não é viável nessa situação. A atrazina coexistente não mostrou qualquer influência significativa na adsorção de metais pesados nos adsorventes.

Deng *et al.* (2010) utilizaram carvão ativado a base de lodo de esgoto para remover Cr (V) e os resultados mostraram que o adsorvente pode ser regenerado usando tratamento alcalino.

- **Estrôncio**

Kaçan e Kutahyalı (2012) usaram lodo biológico proveniente de tratamento de efluente têxtil para produzir um adsorvente potencial para adsorção de estrôncio, um dos resíduos de reações nucleares. As capacidades de adsorção de estrôncio são parecidas entre os carvões produzidos sob diferentes condições de ativação. O pH e a temperatura não foram individualmente estatisticamente significativas para a adsorção de estrôncio.

- **Mercúrio**

Segundo Otero *et al.* (2009), a presença de um íon metálico competitivo em solução provoca uma maior ocupação dos locais ativos na superfície de carbono, afetando cada adsorção de metal. Segundo os autores, em competição ou sozinho, a afinidade dos adsorventes produzidos a partir de lodo biológico pelo mercúrio foi maior do que para os outros metais considerados (Pb (II), Cu (II) e Cr (III)).

Zhang *et al.* (2005) verificaram que a remoção de mercúrio pelos carvões ativados a base de lodo biológico de esgoto sanitário foi dependente do pH, de modo que a adsorção aumentou com o aumento do pH. Estudos de dessorção também foram realizados e indicaram que cerca de 60 a 80% do Hg adsorvido (II) poderia ser recuperado dos adsorventes usados.

2.4.5 Componentes orgânicos voláteis (COV)

Rio *et al.* (2005a) utilizaram tolueno e acetona para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado à base de lodo biológico de esgoto sanitário. As capacidades de adsorção em carvões comerciais ativados foram, nas mesmas condições experimentais, pelo menos duas vezes superiores aos valores obtidos no estudo.

O tempo de ativação e a relação agente ativante : material precursor tiveram efeitos positivos na adsorção de COV e a temperatura de ativação apresentou efeitos negativos. A capacidade de adsorção de tolueno, encontrada por Boualem *et al.* (2014), apresentou bom desempenho, apesar do alto teor de cinzas dos carvões ativados produzidos. Experimentos dinâmicos com baixa concentração de tolueno apresentaram problemas de difusão que resultaram do baixo desenvolvimento da porosidade. Os resultados encontrados por Boualem *et al.* (2014) estavam de acordo com resultados anteriores encontrados por Zhang *et al.* (2012), que concluíram que o volume de microporos é um parâmetro importante para a adsorção de COVs.

De acordo com Anfruns *et al.* (2011), os adsorventes à base de lodo biológico, combinam uma parte rica em carbono com uma fração inorgânica que produzem ambientes químicos que favorecem a adsorção de COVs polares. A adsorção de tolueno e limoneno foi condicionada pelo tamanho das moléculas e sua capacidade de acessar os

microporos internos. Em consonância com os estudos citados anteriormente, a adsorção de tolueno realizada por Anfruns *et al.* (2011) foi dependente do volume de microporos.

Em comparação com três carvões ativados comerciais, o carvão ativado à base de lodo biológico de esgoto sanitário produzido por Wen *et al.* (2011) apresentou excelentes desempenhos de adsorção de formaldeído gasoso devido à sua maior área superficial e percentual de microporos combinados com grupos funcionais hidrofílicos.

2.4.6. Outras aplicações

Agrafioti *et al.* (2013) impregnaram lodo biológico de esgoto com K_2CO_3 e H_3PO_4 para aproveitar a potencial lixiviação dos nutrientes K e P para o solo, avaliando o uso do carvão para fins agrícolas. O carvão impregnado com K_2CO_3 libertou 85,7% do seu teor de potássio, enquanto que os ortofosfatos foram fortemente ligados na matriz do carvão impregnado com H_3PO_4 .

Zhuang *et al.* (2014) converteram lodo biológico de esgoto sanitário em carvão ativado que suportou óxidos de manganês e férrico como catalisadores e usaram o material no processo de oxidação avançada por ozonização catalítica heterogênea de águas residuárias provenientes da gaseificação de carvão Lurgi pré-tratadas. A ozonização catalítica heterogênea com os catalisadores preparados melhorou significativamente o desempenho da remoção de poluentes das águas residuárias. De acordo com os autores, o processo com vantagens econômicas, eficientes e sustentáveis foi benéfico para aplicação de engenharia.

A taxa de remoção de fosfato por carvão produzido a partir de lodo biológico de esgoto sanitário foi aplicada por Yu e Zhong (2006). O bom desempenho foi devido à mesoporosidade relativamente alta do carvão, que facilitou a adsorção de moléculas orgânicas grandes, como o fosfato.

2.5 Conclusão

Os lodos biológicos são materiais precursores promissores para a produção de carvões ativados e suas características têm sido profundamente estudados ao longo dos

anos. A idéia de converter um resíduo em um adsorvente que pode ser usado na remoção de vários tipos de contaminantes é atraente.

Entre os métodos de produção de adsorventes a base de lodo biológico, a ativação química parece ser a tecnologia que confere aos adsorventes maior área superficial e melhor desenvolvimento de porosidade. O hidróxido de potássio é o agente ativante mais utilizado e que produz as melhores características nos carvões ativados. Não foram encontrados muitos trabalhos envolvendo a ativação física talvez porque seus resultados mostram adsorventes com menor área superficial. No entanto, uma vez que a ativação química produz efluentes contendo reagentes em sua composição, a ativação física deve ser mais estudada. A lavagem com ácido melhorou consideravelmente a área superficial em todos os estudos que utilizaram este passo.

Além da porosidade, a química de superfície também afeta a adsorção, sendo tão importante para a capacidade adsorptiva quanto a distribuição de poros. Destaca-se a adsorção de metais, onde a química de superfície desempenha um papel importante na troca iônica.

Entre as várias aplicações encontradas na literatura, a adsorção de corantes é a mais utilizada pelos autores. Torna-se necessária a aplicação dos adsorventes em efluente real, que possui composição mais complexa. O adsorvente à base de lodo biológico apresentou boa aplicabilidade na remoção de compostos fenólicos, metais pesados, compostos orgânicos voláteis, entre outros, o que ressalta a viabilidade do uso dos adsorventes produzidos em situações reais.

A conversão de lodo biológico em carvão ativado é um caminho promissor, mas ainda são necessários mais estudos que permitem a produção do adsorvente em escala industrial e pesquisar formas de ativação mais econômicas, uma vez que os estudos nesta revisão utilizaram grandes quantidades de reagentes, o que pode ser inviável em escala real.

3 CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PRODUZIDOS A PARTIR DE LODO BIOLÓGICO DE INDÚSTRIAS POR CARBONIZAÇÃO E ATIVAÇÃO QUÍMICA

3.1 Introdução

O aumento na geração de lodo biológico acompanhado das limitações ambientais e financeiras acarretam na necessidade de se buscar métodos de aproveitamento desses resíduos, que atualmente são dispostos em aterros industriais ou destinados a processos de compostagem. Uma alternativa emergente é a produção de adsorventes utilizando lodo biológico como material precursor. O lodo biológico pode ser proveniente do tratamento de esgotos sanitários ou de efluentes industriais e contém grande quantidade de matéria orgânica em sua composição, logo, são materiais precursores promissores para a produção de carvão ativado.

O alto teor de matéria orgânica é um dos principais requisitos para a adequabilidade de um material como precursor para produção de carvão ativado. Parcela da matéria orgânica volatiliza durante o processo de carbonização e forma uma estrutura rudimentar de poros (BANDOSZ, 2006).

O processo de produção de um carvão ativado envolve a carbonização de um material carbônico sob atmosfera inerte, ou seja, livre de oxigênio, seguida de ativação com determinado agente ativante. A ativação pode ser física ou química, sendo hidróxido de potássio o agente ativante químico mais eficaz para produção de carvão ativado a partir de lodo biológico de águas residuárias (SMITH *et al.*, 2009).

Nos estudos encontrados na literatura usualmente são utilizados lodos biológicos de esgoto sanitário como materiais precursores para produção de carvão ativado (SMITH *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2015). Poucos trabalhos utilizam lodo de fontes industriais (LI *et al.*, 2011a; KAÇAN *et al.*, 2016).

Este capítulo objetiva avaliar o uso de lodos biológicos de indústrias têxtil e de papel reciclado como materiais precursores para produção de carvão ativado e determinar a influência da ativação com hidróxido de potássio nas características dos materiais carbonizados.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Coleta e preparo do material precursor

Os lodos biológicos foram coletados após tratamento secundário de efluentes de indústria de papel reciclado (LP) e de indústria têxtil (LT). Os dois materiais foram provenientes de tratamento por lodos ativados e previamente desaguados por centrífuga mecânica.

Os materiais foram posteriormente secos em estufa agrícola e moídos em moinho de bolas até apresentarem granulometria inferior a 2 milímetros. Parcelas dos materiais foram destinados à caracterização, carbonização e ativação química.

3.2.2 Produção dos adsorventes

A carbonização dos materiais LP e LT, com e sem ativação, foi realizada no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Produção e Mecânica (DEP) – UFV.

3.2.2.1 Carbonização

Porções de 20 g de LP e LT foram colocados em cadinhos de porcelana tampados dispostos em recipiente de aço com os espaços vazios ocupados por carvão vegetal, conforme mostra a Figura 3.1. O recipiente foi colocado dentro de mufla elétrica e aquecido a uma taxa de aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir temperatura final de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. O material foi mantido nessa temperatura durante 1 hora e retirado após atingir temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, o oxigênio é consumido pelo carvão e a atmosfera inerte é estabelecida. O método não utiliza nitrogênio ou hélio, comumente utilizados durante carbonização, originando uma redução nos custos de produção (GASCÓ *et al.*, 2005a, b).



Figura 3.1 – Recipientes utilizados na carbonização.

Os carvões foram então moídos com almofariz até apresentarem granulometria inferior a 0,037 milímetros, conforme recomenda a NBR 12073 EB 2133 (ABNT,1991b) para carvões pulverizados. Os adsorventes produzidos a partir de LP e LT utilizando somente a carbonização foram denominados LPC e LTC. A Figura 3.2 apresenta os procedimentos realizados no processo de carbonização e ativação química.

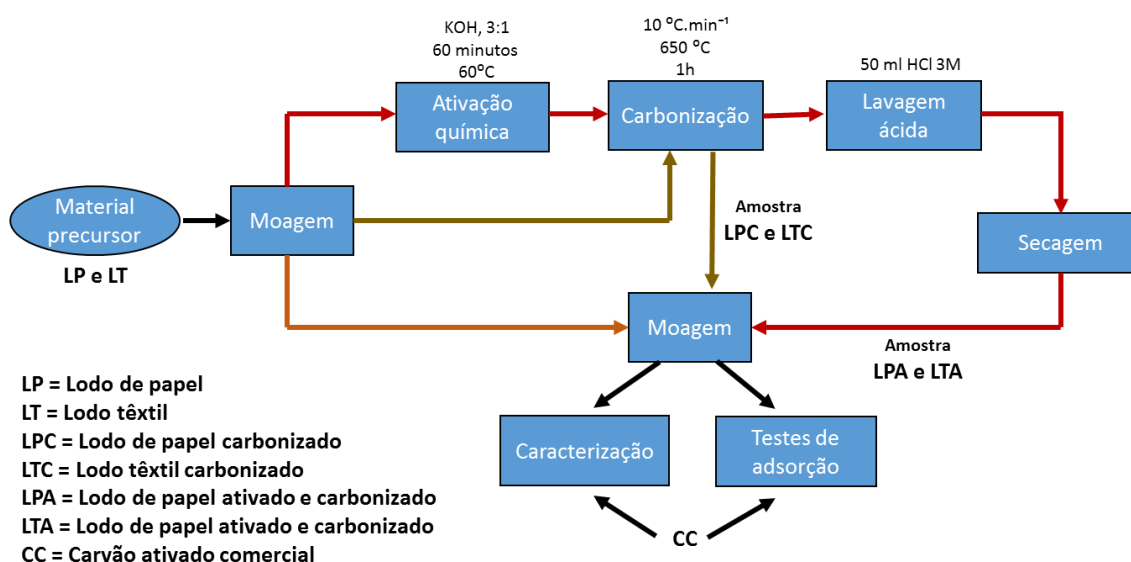


Figura 3.2 – Fluxograma da produção dos adsorventes.

3.2.2.2 Ativação química

Porções de 20 g de LP e LT foram impregnados com solução de KOH na proporção de 3:1 (massa de KOH : massa de lodo). O processo de impregnação consiste na mistura e agitação do material precursor com o agente ativante em determinada temperatura. As misturas foram deixadas sob agitação durante 1 hora a 60 °C e, posteriormente, secas em estufa a 105 °C até apresentarem peso constante. Após a impregnação e secagem, LP e LT foram colocados em cadinhos de porcelana tampados e carbonizados conforme apresentado no item anterior.

As amostras foram então retiradas de seus respectivos recipientes e misturadas com 50 ml de solução de ácido clorídrico 3M, a fim de dissolver parcialmente componentes inorgânicos e assim reduzir sua fração. Além da remoção parcial da fração inorgânica, Ros *et al.* (2006) sugerem que, com a lavagem ácida, pode-se também melhorar a acessibilidade das partículas a serem adsorvidas pelo carvão ativado.

Os carvões ativados também foram moídos com almofariz até apresentarem granulometria inferior a 0,037 milímetros (400 mesh). Os carvões ativados produzidos a partir de LP e LT foram denominados LPA e LTA.

3.2.3 Caracterização dos materiais precursores e adsorventes

Para caracterização de LP e LT foram determinados seus teores de sólidos fixos, voláteis e cinzas; análise elementar; difração de raios X; potencial hidrogeniônico; e espectroscopia da região do infravermelho.

As mesmas análises foram realizadas para os carvões LPC, LTC, LPA e LTA, com exceção dos teores de sólidos fixos, voláteis e cinzas. Foram determinados o rendimento, o ponto de carga zero e o número de iodo dos adsorventes. As imagens de microscopia eletrônica foram obtidas para os lodos brutos, carbonizados e ativados. Carvão ativado comercial pulverizado (CC) da marca Alphatec também foi caracterizado para fins de comparação.

3.2.3.1 Teores de voláteis, sólidos fixos e cinzas

Os teores de voláteis, sólidos fixos e cinzas foram determinadas de acordo com a NBR 8112 (ABNT, 1986). As análises foram realizadas no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), do Departamento de Engenharia Florestal (DEF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). O teor de materiais voláteis foi determinado a 950 ± 10 °C, durante 9 minutos. O teor de cinzas foi determinado a 600 ± 10 °C, até alcançar peso constante. O teor de carbono fixo foi obtido pela Equação 1:

$$CF = 100 - (MV - CZ) \quad (1)$$

Onde CF é o teor de carbono fixo (%), MV é o teor de materiais voláteis (%) e CZ é o teor de cinzas (%).

3.2.3.2 Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinados por análise elementar utilizando analisador TruSpec Micro CHN e TruSpec S, ambos da marca LECO, do Laboratório de Celulose Papel (LCP) do DEF – UFV.

3.2.3.3 Difração de raios x (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em difratômetro da marca Bruker, modelo D8-Discover Davinci, do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física (DEF) - UFV.

As identificações das fases cristalinas foram realizadas comparando os difratogramas das amostras com difratogramas padrões da base de dados do *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. Os dados foram trabalhados utilizando o *software* OriginPro 8.

3.2.3.5 Potencial hidrogeniônico (pH)

A determinação de pH foi de acordo com a metodologia prevista na Instrução Normativa nº 28 de 27 de julho de 2007 (IN nº 28) (BRASIL, 2007). Amostras de 10 g dos materiais foram suspensas com solução de CaCl_2 $0,01\text{mol L}^{-1}$ e a medida potenciométrica do pH da solução foi realizada. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA) do Departamento de Engenharia Civil (DEC) da UFV.

3.2.3.5 Espectroscopia na região no infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram determinados em espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660 – IR com acessório de reflêctância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm^{-1} . A análise de espectroscopia foi realizada no Laboratório de Infravermelho do Departamento de Química (DEQ) da UFV. Os dados foram trabalhados utilizando o *software* OriginPro 8.

3.2.3.6 Rendimento dos materiais adsorventes

O rendimento dos materiais foi calculado pela diferença de massa dos materiais precursores antes e após a carbonização e ativação. Em relação aos materiais ativados, as amostras foram pesadas após a etapa de lavagem ácida. A pesagem foi realizada no LESA, do DEC – UFV.

3.2.3.7 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH_{PCZ} foi de acordo com a metodologia utilizada por Deolin *et al.* (2013). O procedimento consistiu em adicionar 20 mg do material em 20 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após 24 horas sob agitação à temperatura ambiente, as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial. As análises foram realizadas em triplicata, no LESA, do DEC – UFV.

3.2.3.8 Número de iodo

A determinação do número de iodo seguiu a norma NBR 12073 / MB – 3410 (ABNT, 1991a) e o ensaio foi realizado em triplicata para os adsorventes produzidos. Em um frasco Erlenmeyer adicionou-se uma certa massa de carvão e 10 ml de HCl 1:5. A suspensão formada foi aquecida numa chapa de aquecimento e deixada por 30 segundos em ebulição. Em seguida, adicionou-se 100 ml de solução de iodo 0,1N. A solução obtida foi agitada vigorosamente por 30 segundos. Imediatamente após agitação, a amostra foi filtrada e transferida para um béquer desprezando-se os primeiros 20 ml. Titulou-se 50 ml do filtrado com uma solução de $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N até coloração levemente amarelada. Adicionou-se então solução indicadora de amido 0,5% em massa e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

Após estes procedimentos, calculou-se o número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado e a normalidade do filtrado residual. A partir deste valor encontrado, foi determinado o valor de correção para a obtenção do índice de iodo real,

utilizando a tabela de correção da NBR 12073 / MB – 3410 (ABNT, 1991a). As análises foram realizadas em triplicata, no LESA, do DEC – UFV.

3.2.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo da marca HITACHI, modelo TM300. A análise foi realizada no Laboratório de Embalagens do Departamento de Alimentos (DTA) – UFV.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Produção dos adsorventes LPC, LTC, LPA e LTA

A produção de LPC, LPA, LTC e LTA envolveu a carbonização e ativação de LP e LT em temperatura de 650 °C durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. As figuras 3.3 e 3.4 mostram os aspectos dos materiais precursores antes e após carbonização e ativação. Observa-se que o LPA apresentou coloração cinza, aspecto bem diferente de LTA, cujo aspecto é muito próximo de carvão ativado comercial. Essa diferença pode ser devido ao alto teor de cinzas de LP.



Figura 3.3 – LP, LPC, LPA antes da lavagem ácida e LPA após a lavagem ácida.

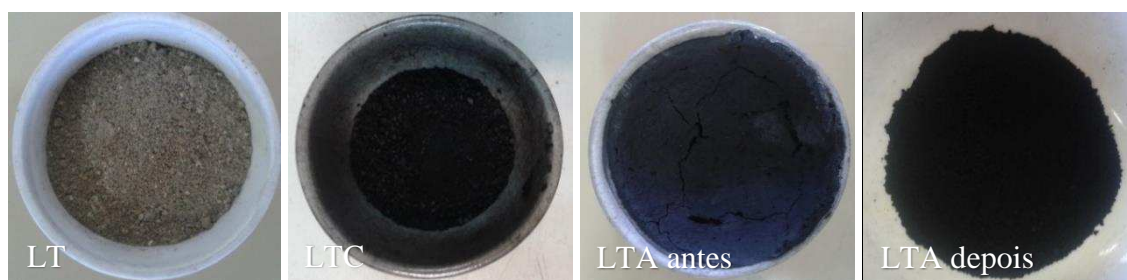


Figura 3.4 – LT, LTC, LTA antes da lavagem ácida e LTA após a lavagem ácida.

Segundo Caballero *et al.* (1997), os produtos obtidos a partir da carbonização são determinados pela decomposição do material precursor (reações primárias) e pelas reações dos voláteis primários (reações secundárias). Os voláteis primários originam-se diretamente dos fragmentos da estrutura carbonácea dos materiais precursores e possuem muitas espécies radicais, que podem reagir entre si e formar produtos secundários (MENÉNDEZ-DÍAZ E MARTÍN-GULLÓN, 2006). A metodologia de carbonização utilizada neste trabalho, conforme Gascó *et al.* (2005a), favorece a formação das reações secundárias, ou seja, a metodologia favorece a formação dos poros a partir das reações dos voláteis.

No decorrer do tratamento térmico ocorre volatilização parcial da matéria orgânica, ocasionando um baixo rendimento dos carvões produzidos e um aumento do teor de inorgânicos (ROS *et al.*, 2006). Um maior teor de matéria orgânica está relacionado a um melhor desenvolvimento de poros. Conforme a temperatura aumenta, parte da massa do material precursor é removida, dando origem aos poros (MENÉNDEZ-DÍAZ E MARTÍN-GULLÓN, 2006).

A Tabela 3.1 apresenta os rendimentos em termos de peso antes e após a carbonização e ativação dos materiais adsorventes. O LPC apresentou um rendimento maior, seguido de LPA. No entanto, o teor de cinzas do material precursor LP foi elevado, como mostrado na Tabela 3.2. O LTC e o LTA apresentaram rendimento de 41,53% e 28,91%, respectivamente. Os baixos rendimentos em relação à LPC e LTA estão relacionados ao maior teor de voláteis e menor teor de cinzas do material precursor.

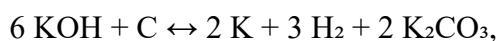
Tabela 3.1 - Rendimento dos adsorventes produzidos

Amostra	Rendimento (%)
LP	-
LPC	77,03
LPA	45,47
LT	-
LTC	41,53
LTA	28,91
CC	-

O rendimento dos adsorventes ativados com KOH foi menor em relação aos materiais carbonizados sem ativação, conforme esperado. LPA e LTA apresentaram rendimentos de 45,47% e 28,91%, respectivamente. O processo de ativação utilizando KOH como agente ativante pode ser entendido como uma mistura dos processos de

ativação química e física (LAINE e CALAFAT, 1991), que aprimora tanto as características texturais (como área superficial, tamanho e volume dos poros) quanto as químicas (grupos funcionais de superfície) de um carvão ativado (NUNTHAPRECHACHAN *et al.*, 2014).

De acordo com Smith *et al.* (2009), KOH é o agente ativante mais eficaz para produção de carvão ativado a partir de lodo biológico de águas residuárias. Conforme Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006), a ativação com KOH usualmente requer dois passos: ativação em baixa temperatura seguida de carbonização entre 700 e 900°C. No primeiro passo ocorre a impregnação da superfície do material precursor com KOH através da evaporação da água utilizada para dissolver o reagente. No segundo passo, ou seja, na fase de carbonização, KOH reage com o esqueleto carbonáceo, produzindo componentes sólidos e gasosos. Ao mesmo tempo uma porosidade bastante estreita é formada. Lillo-Ródenas *et al.* (2003) propuseram a reação química envolvida:



sendo que o carbonato de potássio posteriormente se decompõe em K₂O e CO₂.

3.3.2 Caracterização dos materiais precursores (LP e LT) e dos adsorventes (LPC, LPA, LTC e LTA)

3.3.2.1 Teores de voláteis, cinzas e carbono fixo

Conforme apresentado na Tabela 3.2, o teor de voláteis de LP e LT são próximos. O teor de voláteis é um importante fator para a adequabilidade do material como precursor na produção de carvão ativado (MENÉNDEZ-DÍAZ e MARTÍN-GULLÓN, 2006). O elevado teor de voláteis indica que o material apresentará um bom desenvolvimento de poros, sendo que a matéria orgânica será volatilizada e uma estrutura rudimentar de poros será formada (WEN *et al.*, 2011).

O teor de voláteis em LP é provavelmente devido às fibras de papel presentes no lodo. Apesar do elevado teor de voláteis, o teor de cinzas em LP é um indicio de que o mesmo não será um bom material precursor para produção de carvão ativado, já que é indicativo da matéria mineral e, se elevado, limita a formação da porosidade. As cinzas podem ser oriundas de fragmentos de argilas, areias, sais, fragmentos de solos misturados à biomassa, elementos metálicos, entre outros compostos inorgânicos (RENDEIRO *et al.*,

2008). A indústria de papel reciclado de onde LP foi coletado recebe vários tipos de papéis que são entregues, muitas vezes, misturados à areias e solos, o que contribui para o alto teor de cinzas do lodo biológico.

Tabela 3.2 – Teores de voláteis, cinzas e carbono fixo dos materiais precursores

Material precursor	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)
LP	60,21	40,56	0,00
LT	65,17	24,65	10,18

3.3.2.2 Análise elementar

A Tabela 3.3 mostra os resultados da análise elementar dos materiais precursores e seus derivados. LT apresentou teores maiores de C, H, N e S em relação à LP.

A composição elementar dos lodos pode variar conforme sua origem, por exemplo, Wen *et al.* (2011) utilizaram lodo proveniente de estação de tratamento de águas residuárias e obteve teor de 66% de C, 9,3% de N, 9,2 % de H e 0,5% de S. Gascó *et al.*, (2005a) utilizaram lodo proveniente de tratamento por digestão anaeróbia que apresentou teores de 34,9% de C, 5,1% de N, 6,1% de H e 0,7% de S. Li *et al.* (2011a) utilizaram lodo de indústria de papel que apresentou composição de 27,22% de C, 1,34% de N, 3,6% de H e 1,11% de S, valores próximos dos encontrados para LP, conforme mostra a Tabela 3.3, com exceção de S, que apresentou um teor maior. Os valores encontrados para lodo de indústria têxtil por Nunthaprechachan *et al.* (2013) apresentaram teores de 68,7% de C e 0,3% de S, diferentes dos obtidos para LT neste trabalho.

Tabela 3.3 – Análise elementar dos materiais precursores, adsorventes produzidos e carvão comercial

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
LP	22,60	2,38	1,27	0,11
LPC	17,5	0,69	0,64	1,54
LPA	9,90	0,79	0,02	0,11
LT	39,20	5,51	9,31	1,09
LTC	32,20	1,73	3,89	0,95
LTA	9,08	1,22	0,36	0,76
CC	74,5	1,48	0,47	0,04

Os resultados da análise elementar apresentados na Tabela 3.3 mostram que o conteúdo do carbono em CC (74,5%) é muito maior comparado aos dos adsorventes produzidos a partir de LP e LT. Esse maior conteúdo de carbono em CC foi de acordo

com o encontrado por Gupta *et al.* (2015), que obtiveram 92,06% de carbono em seu carvão ativado comercial utilizado para comparação. LPA e LTA apresentaram conteúdos de carbono parecidos, de 9,90 e 9,08%, respectivamente. A quantidade de carbono obtido pode ser considerada muito baixa quando comparado a outros trabalhos. Ros *et al.* (2006) e Gupta *et al.* (2015) obtiveram 37,2% e 64,75% de carbono utilizando lodo biológico de águas residuárias. O carvão ativado produzido por Nunthaprechchan *et al.* (2013) a partir de lodo biológico têxtil apresentou teor de 74,0% de carbono.

O conteúdo de carbono diminuiu com os processos de carbonização e ativação de LP e LT. A redução indica que o material perdeu parte de sua matéria orgânica original. Esperava-se que o teor de carbono aumentasse no decorrer da carbonização e ativação, já que, segundo Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006), durante os processos ocorre o enriquecimento do material, originando um produto rico em carbono. A redução observada nos materiais carbonizados pode ser devido à presença de oxigênio no recipiente de aço utilizado no processo de carbonização, impossibilitando o estabelecimento de atmosfera inerte. A redução do teor de C nos materiais ativados pode ser devido à ação do agente ativante KOH, que reage com o precursor e produz carbonato de potássio, que posteriormente se decompõe em K_2O e CO_2 .

A redução do conteúdo de hidrogênio é devida à decomposição parcial dos componentes orgânicos e desidroxilação total ou parcial de seus componentes minerais (VIANA, 2013). A relativa maior quantidade de hidrogênio em LTC e LTA mostram que, segundo Rio *et al.* (2005), maior quantidade de grupos funcionais hidrogenados estarão presentes em suas superfícies. Em relação ao nitrogênio, o aumento da temperatura e a utilização de um agente ativante reduz seu conteúdo devido à perda de espécies voláteis, de acordo com Rio *et al.* (2005). LPC apresentou um pequeno aumento do conteúdo de S após a carbonização, no entanto o conteúdo de LPA foi semelhante ao de LP. Já LT apresentou redução no teor de S em LTC e LTA.

3.3.2.4 pH

O LP e o LT apresentaram pH maiores do que o da água destilada (6,50), conforme mostra a Tabela 3.4. O pH de LP (7,67) foi ligeiramente maior do que o de LT (7,27). Os pH's de compostos sólidos são relacionados à presença de grupos funcionais de superfície, especialmente ácidos carboxílicos (MÉNDEZ *et al.*, 2005). Os ácidos

carboxílicos reduzem o pH devido ao seu caráter ácido e, conforme será discutido posteriormente, a intensidade desse grupo funcional é maior em LT do que em LP.

A Tabela 3.4 apresenta os pH dos materiais precursores carbonizados e ativados. Os valores dos materiais carbonizados foram acima do pH da água destilada (6,50), logo, podem ser considerados básicos. Segundo Inguanzo *et al.* (2001), independentemente das condições de carbonização, todos os resíduos carbonáceos sólidos possuem natureza básica.

Tabela 3.4 – pH dos materiais precursores e adsorventes e pH_{pcz} dos adsorventes

Amostra	pH	pH_{pcz}
LP	7,67	-
LPC	8,96	9,80
LPA	7,91	9,90
LT	7,27	-
LTC	8,53	8,90
LTA	7,82	8,70
CC	8,59	10,50

Os pH de LPC, LPA, LTC e LTA apresentaram aumento em relação aos precursores LP e LT. Esse aumento é relacionado à redução dos grupos funcionais ácidos carboxílicos (Gasco *et al.*, 2005a). Os ácidos carboxílicos apresentam acidez ao dissociarem em água no próton (H^+) e ânion carboxilato (COO^-) (Souto e Duarte, 2006).

Após a ativação, os materiais LPA e LTA apresentaram uma pequena redução do pH em relação à LPC e LTC, provavelmente devido à lavagem ácida com HCl 0,5M após a ativação para retirada de resíduos do agente ativante KOH e de matérias inorgânicas que podem obstruir alguns poros.

3.3.2.5 pH_{pcz}

O pH_{pcz} dos adsorventes é um importante parâmetro a ser determinado porque mostra o comportamento da superfície do material de acordo com o pH do meio. Quando o pH do meio for menor do que o pH_{pcz} , a superfície do material adsorvente ficará carregado positivamente e quando o pH for maior do que o pH_{pcz} , a superfície ficará negativamente carregada (Rio *et al.*, 2005). Os pH_{pcz} dos lodos carbonizados e ativados estão apresentados na Tabela 3.4.

A partir do pH do meio torna-se possível deduzir o tipo de compostos (ácidos ou básicos) que serão preferencialmente adsorvidos, devido à carga presente na superfície dos materiais. LPC e LPA removerão preferencialmente moléculas de caráter básico quando o pH do meio for maior do que 9,80 e 9,90, respectivamente, situação em que os pH das superfícies apresentarão carga negativa. LTC e LTA removerão partículas com carga positiva mais facilmente quando o pH do meio for maior do que 8,90 e 8,70, respectivamente. Já o carvão comercial exercerá uma maior atração sob moléculas de caráter básico preferencialmente quando o pH do meio for maior do que 10,50. Quando o pH for menor do que o pH_{pez} , a carga do material estará carregada positivamente e moléculas com carga negativa serão preferencialmente adsorvidas.

3.3.2.3 DRX

A partir da difratometria de raios X foi possível determinar a estrutura cristalina dos materiais precursores LP e LT. Conforme apresentado nas figuras 3.4 e 3.5, os padrões obtidos na análise de DRX dos materiais precursores revelam quantidades de calcita ($CaCO_3$), quartzo (SiO_2) e zinco (Zn) em LP e sulfeto de cálcio (CaS), $CaCO_3$, e cloreto de cálcio ($CaCl_2$) em LT. A cristalinidade em LP é maior do que em LT e pode ser observada quando se compara os difratogramas de ambos, o que é justificável pelo maior teor de cinzas na amostra de LP. O difratograma de LT, apresentado na Figura 3.5, apresenta menor grau de cristalinidade, com átomos menos ordenados. No entanto, apesar do menor grau de ordenamento, é possível observar alguns picos definidos.

A presença de cálcio em LP pode estar relacionada à menor quantidade de carbono observada na análise elementar do material precursor, já que o cálcio pode ter uma maior participação na composição elementar. A intensidade da calcita é relativamente elevada em LP, conforme mostra os picos observados na Figura 3.4, o que aumenta o teor da matéria mineral (Rio *et al.*, 2005a).

Os padrões dos difratogramas obtidos na análise de LPC e LPA revelam quantidades de $CaCO_3$, O, SiO_2 e Zn, com picos semelhantes aos encontrados para LP. Após a carbonização e ativação, observa-se uma redução da intensidade dos picos de forma que a intensidade em LPA é menor do que a de LPC, que é menor do que a de LP. Essa redução indica que a quantidade dos elementos reduziu devido à alta temperatura e à ação do agente ativante.

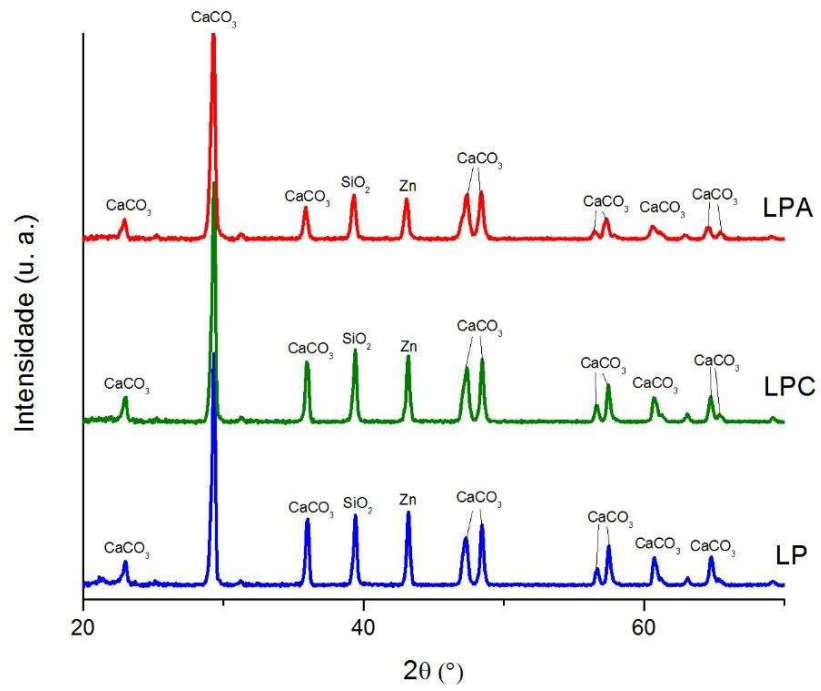


Figura 3.5 – Difratoformas de raios X de LP, LPC, LPA.

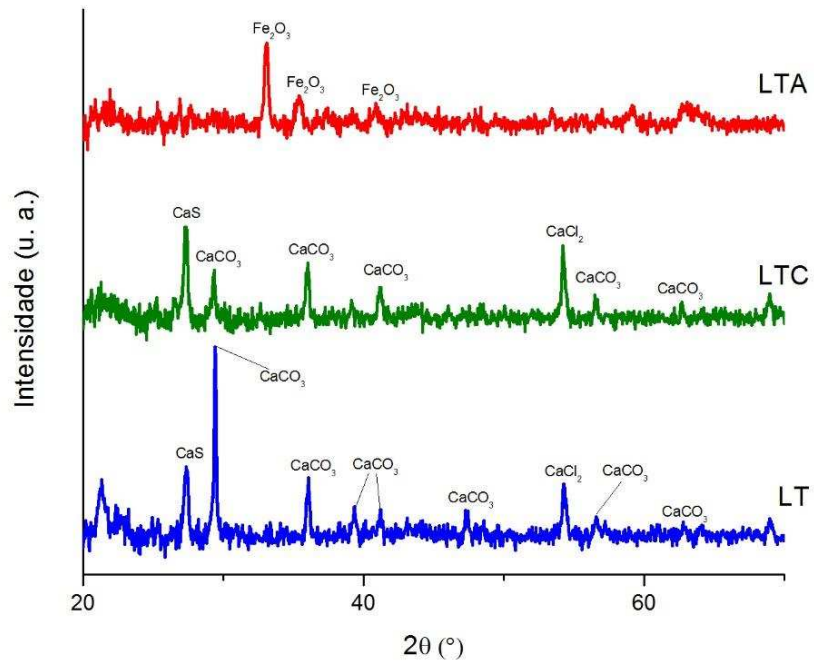


Figura 3.6 – Difratoformas de raios X de LT, LTC e LTA.

O mesmo fenômeno de redução na quantidade de CaCO_3 pode ser observado no difratograma de LTC. A presença de CaCO_3 também foi observada nos carvões produzidos por Li *et al.* (2011a) e Ros *et al.* (2006). O padrão do difratograma de LTC é semelhante ao de LT, com picos indicando a presença dos mesmos compostos em ambos os materiais, mas com intensidades diferentes, indicando a redução dos compostos devido à ação da alta temperatura. Há uma diferença considerável no difratograma de LTA. A diferença pode ser devido a alguma reação entre os vapores gerados e o recipiente de aço utilizado durante a carbonização (o difratograma de LTA indicou a presença de Fe_2O_3).

3.3.2.4 Grupos funcionais de superfície

Os grupos funcionais nos materiais precursores e adsorventes produzidos podem ser deduzidos a partir das bandas de absorção obtidas na análise de espectroscopia eletrônica na região do infravermelho (NUNTHAPRECHACHAN *et al.*, 2013). Os espectros de LP e LT são apresentados nas figuras 3.6 e 3.7 e apresentaram uma série de bandas que se associam a vários tipos de vibrações encontradas em grupos atômicos e estruturais.

Analisando os espectros de LP e LT apresentados nas figuras 3.6 e 3.7 observam-se bandas que iniciam entre $3.200 - 3.600 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas à vibração de estiramento da hidroxila (OH) e do grupo N-H. De acordo com Barbosa (2013), bandas de adsorção de álcoois e fenóis são sempre largas, com formato de sino. A presença de bandas de estiramento de C-O em torno de $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ confirma a presença do grupo funcional dos álcoois. Os picos de 3288 (atribuídos à vibração de OH) e de 1134 e 1033 (atribuídos à vibração de estiramento de C-O) observados no espectro de LP mostram a presença desses grupos no material. O material LT apresenta os picos de 3285 e de 1022 em seu espectro, indicando a presença de álcoois e fenóis no material precursor.

Segundo Barbosa (2013), os ácidos carboxílicos, além da banda de OH na faixa de $3.200 - 3.600 \text{ cm}^{-1}$, apresentam vibração de estiramento de C=O em torno de $1850 - 1610 \text{ cm}^{-1}$. O pico de 1732 observado em LT confirma a presença do grupo funcional no material precursor.

Conforme Barbosa (2013), bandas finas na região de $2800 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ correspondem a estiramento de ligações C-H. Sendo que, quando se apresentam em torno de $3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ são associadas a estiramento de ligações C-H de alcanos. Os picos

de 2920 e 2847 em LP e os picos de 2914 e 2847 em LT indicam a presença dos alcanos em ambos os materiais precursores. O pico 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 mostra absorção característica de compostos aromáticos, indicados pelos picos entre 900 e 650 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. Os picos de 868 e 711 cm^{-1} em LP são atribuídos ao estiramento de compostos aromáticos.

O pico de 1644 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 – 1630 representa valor típico para o grupo funcional.

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

A partir dos espectros, é possível observar que os grupos presentes em LP são OH, C-H, C=O, CH₂, CH₃, C-O e C-H de aromáticos e em LT são OH, C-H, C=O, N-H, C=C, CH₂, CH₃ e C-O. Resumindo, álcoois e alcanos são observados em LP e LT, LP apresenta vibrações de compostos aromáticos e LT de ácidos carboxílicos e funcionalidades nitrogenadas. A maior intensidade de OH observada em LT indica que o material possui maior quantidade do grupo em relação à LP.

Nos espectros de LPC e LPA observa-se picos similares aos encontrados no espectro de LP, com exceção dos picos iniciais referentes à vibração de OH e C-H. O mesmo pode ser observado para LT, LTC 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, presentes em LP e LT na forma de OH, C=O e C-O, podem ser entendidos como dependentes da metodologia de ativação ou da temperatura de ativação. Por exemplo, grupos carboxílicos se decompõem em dióxido de carbono e fenol em faixa de temperatura de 200 a 800 °C (NUNTHAPRECHACHAN *et al.*, 2014). A ausência do grupo funcional ácido carboxílico nos materiais carbonizados pode ser justificada pela alta temperatura utilizada durante a carbonização.

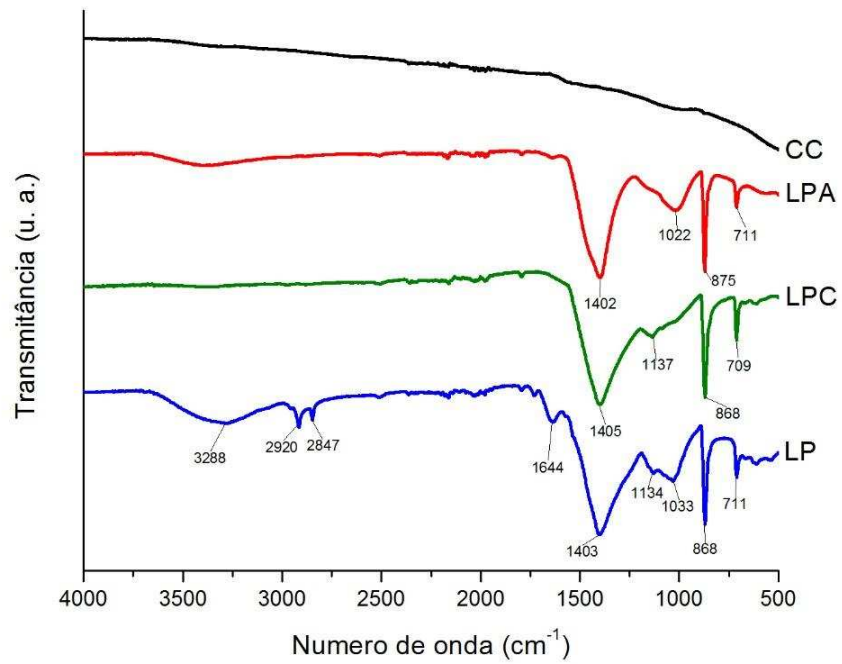


Figura 3.7 – Espectroscopia na região do infravermelho de LP, LPC, LPA, e CC.

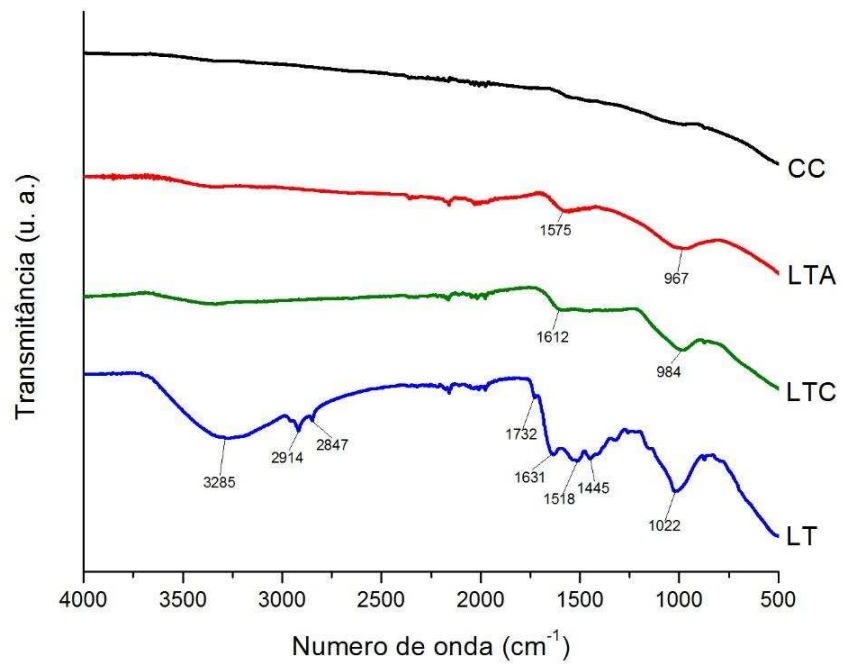


Figura 3.8 – Espectroscopia na região do infravermelho de LT, LTC, LTA e CC.

No espectro de CC não são observados grupos funcionais de superfície. Martin *et al.* (2003) também não observou grupos funcionais na superfície do carvão comercial utilizado em seu trabalho. Ao compará-lo com os espectros dos lodos e adsorventes produzidos, conforme mostra as figuras 3.6 e 3.7, observa-se que os espectros de LTC e LTA apresentam comportamentos semelhantes ao espectro de CC.

Os grupos oxigenados, que são ácidos, diminuiram, conforme observa-se nos espectros dos materiais carbonizados e ativados nas figuras 3.6 e 3.7. Segundo Inguanzo *et al.* (2001), com a redução dos grupos ácidos, ocorre um aumento da basicidade da superfície dos carvões. O caráter básico dos carvões LPC e LTC e dos carvões ativados LPA e LTA podem ser observados nos pH dos materiais apresentados na Tabela 3.4.

3.3.2.3 Número de iodo

Apesar de adsorção com N₂ ser o método mais comumente utilizado para caracterização textural de carvões utilizados como adsorventes, outros modelos também podem ser utilizados. O número de iodo, 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).

A Tabela 3.5 apresenta os resultados de número de iodo dos adsorventes. Não foi possível determinar os números de iodo de LPC porque a quantidade adsorvida de iodo foi muito reduzida, indicando que o material não possui quantidade relevante de poros menores do que 1 nanômetro. O resultado obtido para LTA (958,54 mgI₂.g⁻¹) foi acima do recomendado pela NBR 12073 EB 2133 (ABNT,1991b), que determina o limite mínimo do número de iodo para carvões ativados pulverizados de 600 mgI₂.g⁻¹.

Tabela 3.5 – Número de iodo dos adsorventes produzidos

Amostra	Número de Iodo (mgI ₂ /g)
LP	-
LPC	n.d.
LPA	233,80
LT	-
LTC	217,16
LTA	958,54
CC	827,50

n.d. = não detectável.

A ativação com KOH favorece a formação de uma rede estreita de microporos (MENÉNDEZ-DÍAZ E MARTÍN-GULLÓN, 2006), o que justifica o número de iodo elevado de LTA. A ativação com KOH melhorou o desenvolvimento de poros, sendo que os materiais somente carbonizados foram de número de iodo não detectável (LPC) e 233,80 mgI₂.g⁻¹ (LTC) para 217,16 mgI₂.g⁻¹ (LPA) e 958,54 mgI₂.g⁻¹ (LTA).

A partir desses resultados é possível inferir que a área superficial dos adsorventes produzidos a partir de LT apresentaram melhor desenvolvimento de poros. Também se entende que LTA possui elevada área superficial associada a microporos, o que favorece a adsorção de partículas pequenas. O carvão ativado LTA apresentou número de iodo maior do que CC, que foi de 828 mgI₂.g⁻¹, conforme apresenta a Tabela 3.5. Conforme apresentado na Tabela 2.5 do Capítulo 1, o número de iodo obtido para o carvão ativado a partir de LT foi maior do que a maioria dos obtidos em outros trabalhos.

3.3.2.5 MEV

MEV foi empregada para observar a morfologia das superfícies com mesmo aumento. As figuras 3.9 e 3.10 mostram as imagens MEV dos materiais precursores LP e LT, materiais carbonizados sem ativação LPC e LTC, materiais ativados LPA e LTA. A Figura 3.11 mostra as imagens de MEV do carvão ativado comercial utilizado para comparação.

As micrografias dos carvões e carvões ativados em relação aos seus materiais precursores mostram que a morfologia das superfícies foi bastante modificada em função da alta temperatura e agente ativante. A mudança ocorreu devido ao desprendimento de voláteis, decomposição da matéria orgânica e desidroxilação da porção inorgânica existente em cada produto de carbonização (VIANA, 2013).

As estruturas dos materiais precursores são densas e, principalmente em LT, não são observados muitos poros, conforme mostra a Figura 3.8. Após a carbonização a superfície dos materiais se tornou mais indefinida e poros de diferentes tamanhos e formas podem ser observados. Essa diferença é maior quando se observa a imagem obtida a partir de LTC. Conforme Li *et al.* (2011a), o desenvolvimento da porosidade é devido à decomposição da matéria orgânica durante o processo de carbonização.

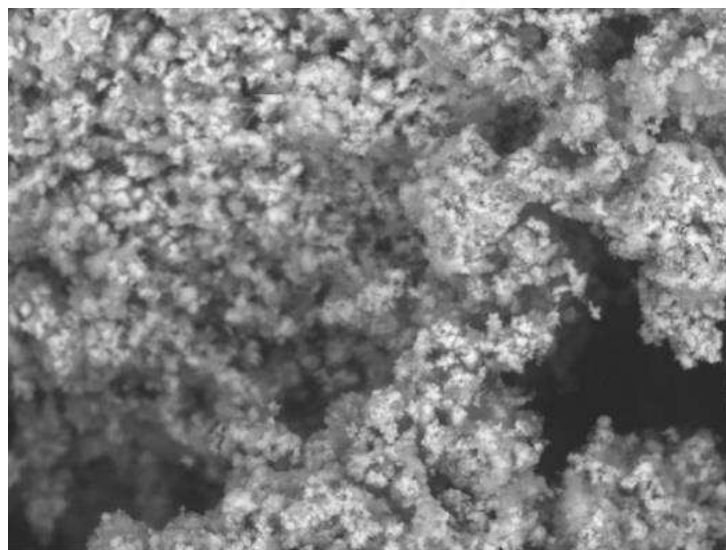
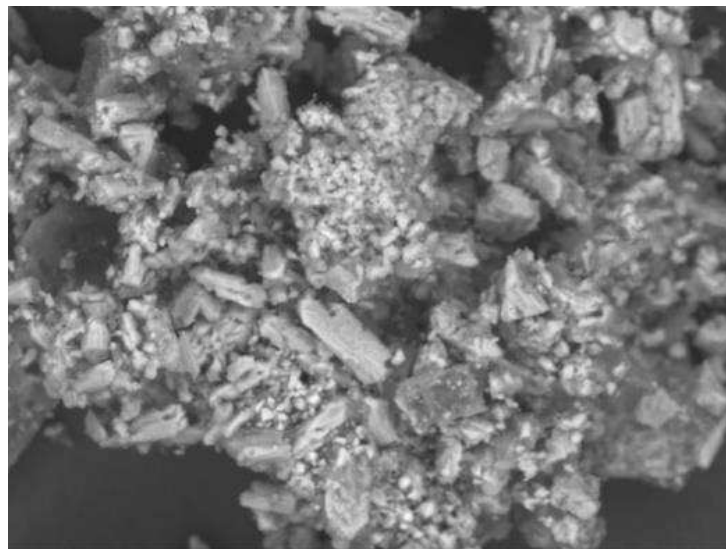
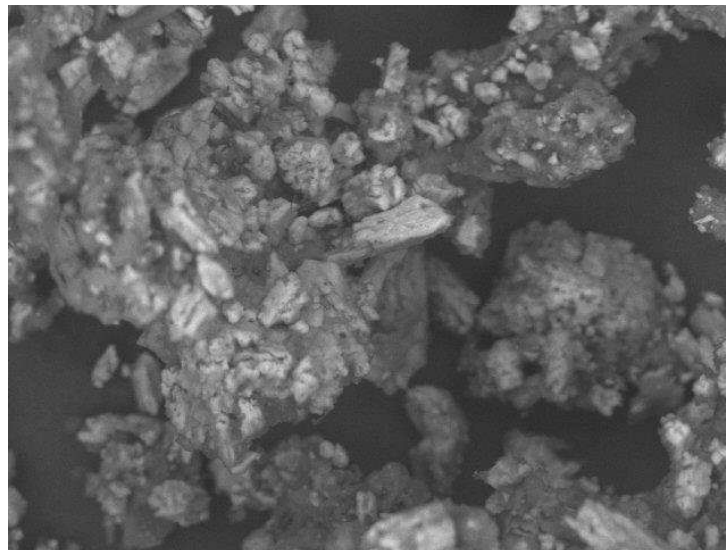
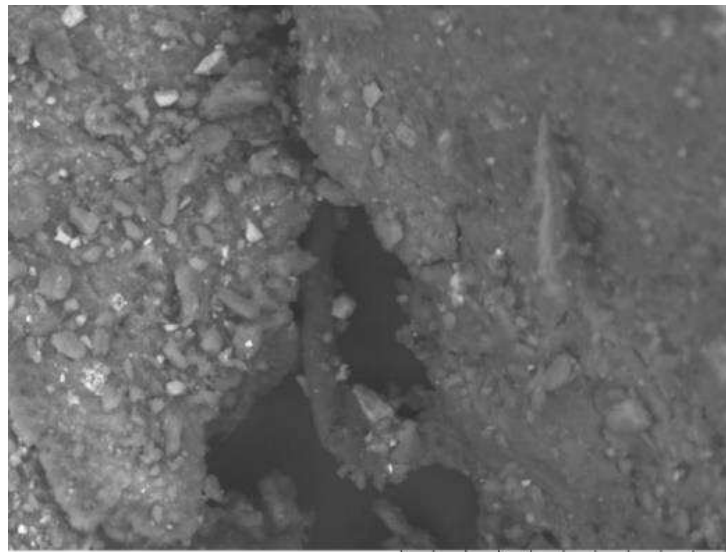
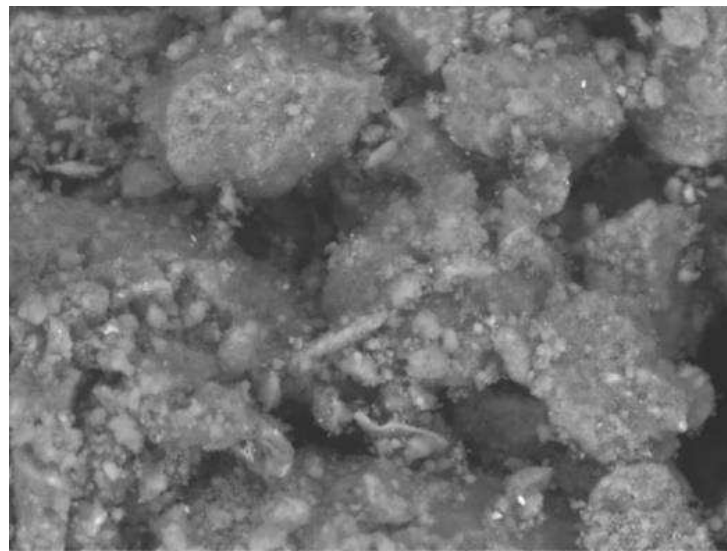


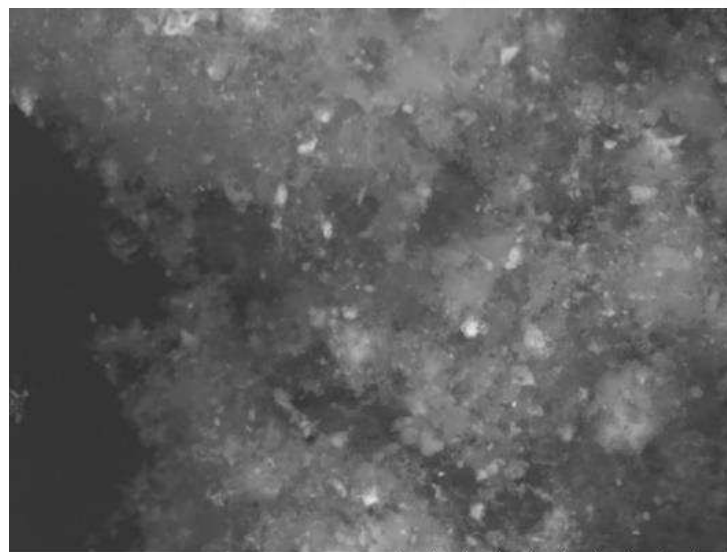
Figura 3.9 – Microscopia eletrônica de varredura de LP, LPC e LPA.



HL x1.5k 50 um



HL x1.5k 50 um



HL x1.5k 50 um

Figura 3.10 – Microscopia eletrônica de varredura de LT, LTC e LTA.

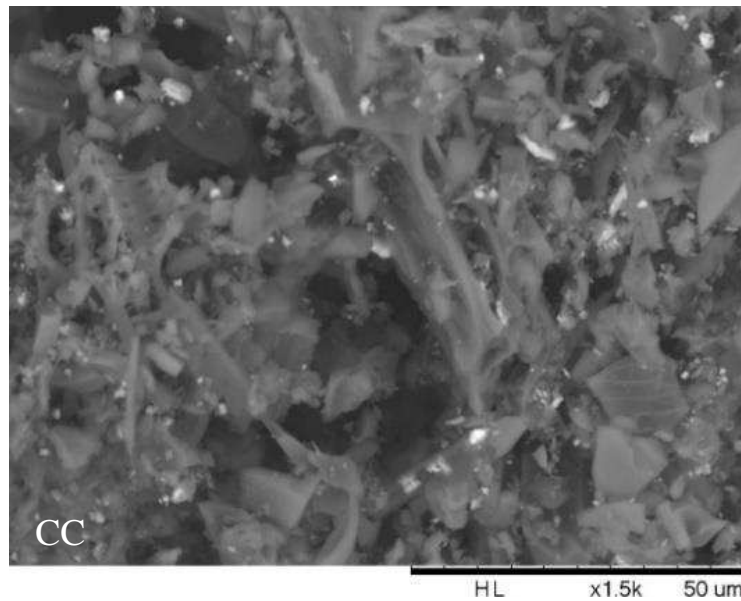


Figura 3.11 – Microscopia eletrônica de varredura do CC.

A imagem de LTA mostra uma superfície ainda mais indefinida em relação à LT e LTC. A superfície indica a formação de uma estrutura de poros menores altamente desenvolvida. Essa estrutura é formada provavelmente devido à redução significativa de matéria orgânica e inorgânica durante o processo de ativação seguida de carbonização e lavagem ácida (WANG *et al.*, 2008). A imagem de LPA mostrou-se mais densa e bem definida, o que é devido à sua elevada composição de inorgânicos.

Na imagem obtida a partir de CC é possível observar de forma mais clara a estrutura porosa. No entanto, comparando-se a superfície de CC e de LPA e LTA observa-se que o material que apresenta poros com menores dimensões é LTA. Este resultado está de acordo com o número de iodo obtido para os adsorventes.

3.4 Conclusões

A caracterização dos materiais precursores LP e LT indicam que LT tende a ser um melhor material precursor para produção de carvão ativado, principalmente devido ao seu elevado teor de voláteis e baixo teor de cinzas. A composição elementar dos materiais precursores foi distinta e, no caso de LT, diferente da obtida para outros tipos de lodos na literatura, o que era esperado.

Os materiais adsorventes produzidos derivados de LT apresentaram rendimento menor do que os derivados de LP, o que está relacionado aos teores de voláteis e cinzas de ambos. Do ponto de vista da redução do volume do resíduo, pode-se considerar o menor rendimento uma vantagem.

O desenvolvimento da área superficial observada nos dados obtidos através das análises de número de iodo indica que a metodologia utilizada foi eficaz na produção de um carvão ativado equiparável à carvão ativado comercial. De fato, os resultados obtidos para LTA mostram que esse adsorvente possui número de iodo maior do que o carvão comercial utilizado para comparação. O elevado número de iodo encontrado para LTA indica que o material possui elevada quantidade de microporos, o que pode ser vantajoso para a adsorção de moléculas pequenas, como as encontradas na fase gasosa.

A desvantagem da utilização da metodologia com ativação química é a geração de efluentes contendo resíduos de KOH e HCl, logo, deve-se buscar uma forma de recuperação dos reagentes ou de tratamento do líquido gerado.

A caracterização dos adsorventes mostra que LTA é um material promissor para adsorção de compostos. LPC e LTC possuem área superficial reduzida, mas dependendo das condições do meio, podem apresentar alguma capacidade adsortiva. Os grupos funcionais presentes nas superfícies certamente também influenciarão na adsorção de determinados compostos, tendo-se em vista que compostos oxigenados podem influenciar no pH da superfície.

4 CAPÍTULO 3: INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO MATERIAL PRECURSOR NOS CARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE LODOS BIOLÓGICOS DE INDÚSTRIAS DE PAPEL E TÊXTIL

4.1 Introdução

Os lodos provenientes de tratamento efluentes domésticos e industriais são, muitas vezes, materiais carbônicos ricos em matéria orgânica. A matriz carbonácea dos lodos biológicos fornece uma expectativa de que bons adsorventes podem ser produzidos a partir desse tipo de resíduo. As características dos lodos biológicos quanto à composição elementar e teor de matéria orgânica varia muito dependendo de sua origem.

Uma análise mais detalhada deve ser realizada a fim de se entender melhor a influência da matéria orgânica no uso dos lodos biológicos como materiais precursores na produção de carvão ativado. Parcela da matéria orgânica volatiliza durante o processo de carbonização, acarretando na formação da porosidade dos carvões, de forma que os ácidos fúlvicos aparentemente possuem um importante papel no processo de carbonização do lodo biológico de esgoto.

O objetivo deste capítulo foi analisar a influência da matéria orgânica na qualidade dos carvões com e sem ativação produzidos a partir de lodos de indústrias têxtil e de papel reciclado e corroborar outros estudos.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Coleta e produção dos adsorventes

A produção dos carvões com e sem ativação a partir de lodos biológicos de indústrias de papel (LP) e têxtil (LT) foi realizada conforme metodologia descrita no Capítulo 2. Os materiais carbonizados a partir de LP e LT foram denominados LPC e LTC, respectivamente. Os materiais ativados seguidos de carbonização foram denominados LPA e LTA. O preparo dos carvões foi realizado no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Produção e Mecânica (DEP) – UFV.

4.2.2 Caracterização dos materiais precursores e adsorventes

Os materiais precursores LP e LT foram caracterizados, além do apresentado no Capítulo 2 (teores de sólidos fixos, voláteis e cinzas; análise elementar; difração de raios X; potencial hidrogeniônico; e espectroscopia da região do infravermelho), de acordo com seus teores de carbono orgânico total, ácidos húmicos totais, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.

Os carvões sem (LPC e LTC) e com ativação (LPA e LTA) foram caracterizados conforme apresentado no Capítulo 2 (análise elementar; difração de raios X; potencial hidrogeniônico; espectroscopia da região do infravermelho; ponto de carga zero; número de iodo; e microscopia eletrônica de varredura).

As análises de carbono orgânico total e teores de ácidos húmicos totais, húmicos e fúlvicos foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA), do Departamento de Engenharia Civil (DEC) – UFV.

4.2.2.1 Carbono orgânico total (COT)

O COT foi determinado utilizando analisador Shimadzu TOC-V CSH. Foram determinados os teores de carbono total e carbono inorgânico dos sólidos. A diferença entre os teores obtidos representa a fração de COT.

4.2.2.1 Ácidos húmicos totais (AHT), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF)

A extração das substâncias húmicas em termos de AHT, AH e AF seguiu metodologia descrita por Jouraiphy *et al.* (2005) e Kulilowska *et al.* (2015). Para obtenção dos extratos os materiais precursores foram agitados com 50 ml de solução de NaOH 0,1M e centrifugados a 5000 rpm. O procedimento foi realizado diversas vezes até que o sobrenadante obtido fosse isento de cor visível.

Os AHT presentes na solução foram então fracionados em AH e AF. Para obtenção dos AH, a solução foi acidificada até alcançar pH igual a 1 com solução de H₂SO₄ 1,5M e mantida em repouso durante 24 horas em temperatura de 4 °C. O precipitado foi separado por filtração com membrana de 0,45µm e redissolvido com

solução de NaOH 0,1M. Dessa forma, a fração dos AH encontra-se na solução redissolvida e os AF no material filtrado. O COT das frações 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).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Produção dos adsorventes

Conforme apresentado na Tabela 4.1, menores rendimentos foram obtidos utilizando LT como material precursor. Foram obtidos maiores rendimentos para os adsorventes derivados de LP, que possui menor conteúdo de COT (9,77%), conforme apresentado na Tabela 4.2. A relação entre maior rendimento para o material precursor que possui menor conteúdo de COT também foi obtida por Gascó *et al.* (2005).

Tabela 4.1 – Rendimento dos adsorventes produzidos

Amostra	Rendimento (%)
LP	-
LPC	77,03
LPA	45,47
LT	-
LTC	41,53
LTA	28,91
CC	-

Tabela 4.2 – Teores de COT, AHT, AH e AF nos materiais precursores

Amostra	COT (%)	CAHT (%)	CAH (%)	CAF (%)	AH/AF
LP	9,77	6,40	2,07	4,12	0,50
LT	31,25	16,98	3,21	12,64	0,25

4.3.2 Caracterização dos materiais precursores em relação à matéria orgânica

Lodos biológicos de indústrias de papel e têxtil foram investigados como materiais precursores para produção de carvão ativado. De acordo com Méndez *et al.* (2005), espera-se que a matéria orgânica exerça um importante papel no processo de carbonização

de lodos devido às transformações físicas e químicas apresentadas por esse tipo de resíduo durante o tratamento térmico.

O COT obtido foi de 9,77% para LP e de 31,25% para LT, conforme apresenta a Tabela 4.2, valores inferiores quando comparados aos resultados obtidos para lodo de esgoto por Gascó *et al.* (2005), que variaram de 55,39% a 76,78% e Méndez *et al.* (2005), que variaram de 39,30% a 72,4%.

Conforme discutido no capítulo anterior, os lodos de tratamentos de águas e águas residuárias apresentam características únicas e variadas, apresentando composição diferente dependendo de sua origem. O LP apresenta um elevado teor de cinzas (40,56%) devido ao tipo de matéria prima utilizada na fabricação do papel reciclado, que chega à fábrica com uma quantidade considerável de areia. Esse material arenoso segue para o efluente, causando um teor alto de material inerte no lodo biológico após o tratamento.

As substâncias húmicas são os produtos das transformações bioquímicas de resíduos de plantas e animais e compreendem a maior fração do carbono orgânico de sistemas aquáticos e do solo (GASCÓ *et al.*, 2005a), podendo ser encontradas em resíduos obtidos da decomposição da matéria orgânica, logo, é esperado que estejam presentes em lodos biológicos de tratamento de águas e águas residuárias (IAKIMENKO *et al.*, 1996).

Os ácidos fúlvicos, AF, constituem os materiais húmicos mais oxidados e com menor peso molecular, são compostos por uma série de anéis aromáticos com um grande número de correntes laterais, como os ácidos benzenos carboxílicos e ácidos fenólicos. Gascó *et al.* (2005a) ressalta que, comparado com os AH, os AF contêm maior quantidade de oxigênio na forma de grupos funcionais COOH, OH e C=O, mas um menor conteúdo de carbono. Espera-se então que os AF sejam mais reativos durante a carbonização de lodos devido ao seu maior conteúdo de grupos funcionais oxigenados (MÉNDEZ *et al.*, 2005). Os ácidos húmicos, AH, apresentam alto peso molecular e podem formar ligações de hidrogênio. Essa fração contém menos oxigênio, mas apresenta um maior conteúdo de carbono (GASCÓ *et al.*, 2005a). A soma dos AH e AF compreendem os ácidos húmicos totais, AHT.

A Tabela 4.2 apresenta os teores de AHT, AH e AF nos materiais precursores LP e LT. O LT possui os maiores teores de AF (12,64%) e de AH (3,21%) conseqüentemente, também apresenta o maior teor de AHT (16,98%). O LT também apresenta uma menor relação AH/AF (0,25) em relação à LP (0,50), o que mostra que esse material precursor possui menor grau de polimerização, segundo Iakimenko *et al.*,

(1996). A relação AH/AF é a medição da evolução e do grau de polimerização de lodos de esgotos e pode ser denominada índice de polimerização.

Conforme apresentado nas figuras 3.6 e 3.7, tanto LP quanto LT apresentaram bandas relacionados à presença do grupo OH em seus espectros na análise de espectroscopia no infravermelho, no entanto, a intensidade foi maior em LT, o que indica a presença de uma quantidade maior de grupos OH nesse material precursor. O LT também apresentou o grupo dos ácidos carboxílicos. Assim, a maior quantidade de AF relaciona-se à uma maior quantidade de OH e ácidos carboxílicos na superfície do material, conforme mencionado por Ghabbour e Davies (1999). Essa relação dos grupos carboxílicos com o teor de AF também foi observada por Gascó *et al.* (2005a).

Os teores de C, H, N e S nos materiais precursores e nos carvões ativados e não ativados (obtidos conforme apresentado no Capítulo 2) e as relações N/C e H/C são apresentadas na Tabela 4.3. A relação N/C é inversamente relacionada ao valor de AH/AF e pode ser utilizada para comparar o grau de polimerização da matéria orgânica oriunda de lodos biológicos. Logo, lodos com relação N/C maiores apresentam uma menor relação AH/AF (GASCÓ *et al.*, 2005a). O LP apresentou relação AH/AF de 0,50 e relação N/C de 0,06 e LT apresentou relação AH/AF de 0,25 e relação N/C de 0,24. O que corrobora os resultados obtidos por Gascó *et al.* (2005).

Tabela 4.3 – Análise elementar dos materiais precursores e carvões

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	N/C	H/C
LP	22,60	2,38	1,27	0,11	0,06	0,11
LPC	17,5	0,69	0,64	1,54	0,04	0,04
LPA	9,90	0,79	0,02	0,11	0,002	0,08
LT	39,20	5,51	9,31	1,09	0,24	0,14
LTC	32,20	1,73	3,89	0,95	0,12	0,05
LTA	9,08	1,22	0,36	0,76	0,04	0,13
CC	74,5	1,48	0,47	0,04	0,006	0,02

Uma maior relação H/C indica a presença de elevada quantidade de carbono alifático. Conforme os espectros obtidos para LP apresentado na Figuras 3.6, é possível observar que LP possui uma parcela significativa de grupos aromáticos, conforme indicado pelos picos no espectro, o que está de acordo com a menor relação de H/C comparando-se ao teor de LT.

4.3.3 Caracterização dos adsorventes

O adsorvente que apresentou maior número de iodo foi LTA, com 958,54 $\text{mgI}_2\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto o valor obtido para LPA foi de 233,80 $\text{mgI}_2\cdot\text{g}^{-1}$. O LTC apresentou número de iodo de 217,16 $\text{mgI}_2\cdot\text{g}^{-1}$ e o valor de LPC não foi detectado pelo método utilizado. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.5. O número de iodo de LTA e LTC mostram que os melhores resultados em relação à porosidade foram obtidos para os adsorventes produzidos a partir do material precursor com menor relação AH/AF apresentada na Tabela 4.1. Gascó *et al.* (2005a) também obteve maiores números de iodo para lodos com menor relação AH/AF.

De acordo com Gascó *et al.* (2005a), que investigou a influência da matéria orgânica no processo de carbonização de lodos primário e biológicos para produção de carvão, os lodos devem ser selecionados para o processo de carbonização de acordo com sua composição orgânica. Neste trabalho, a relação entre o melhor desenvolvimento de poros e o maior teor de COT e a menor relação AH/AF também foi obtida.

As relações N/C reduziram progressivamente com a carbonização e ativação dos materiais precursores LP e LT. Para LP o valor foi de 0,06 para 0,04 em LPC e 0,002 em LPA. Já para LT, o valor passou de 0,24 para 0,12 em LTC e 0,04 em LTA. A redução pode estar relacionada à reatividade dos AF, uma vez que as relações AH/AF e N/C são inversamente proporcionais (GASCÓ *et al.*, 2005a). A redução está relacionada à diminuição do teor de carbono nos adsorventes. O valor obtido para CC foi de 0,006, próximo ao obtido para LPA. Esse baixo valor para CC é devido ao alto teor de carbono em sua composição.

As relações H/C encontradas para os carvões e carvões ativados foram menores do que as obtidas para os materiais precursores, o que indica a redução da quantidade de carbonos alifáticos na composição dos carvões.

4.4 Conclusão

Os resultados obtidos mostram que a quantidade de matéria orgânica é relacionada com o desenvolvimento da porosidade, sendo que maiores teores de carbono orgânico total e ácidos fúlvicos acarretaram em um carvão ativado com maior número de iodo, ou seja, com poros mais bem desenvolvidos. Os materiais ativados apresentaram melhores desenvolvimentos de porosidade quando comparados aos carbonizados sem ativação. Os

ácidos fúlvicos aparentemente exercem um importante papel na produção de carvões e carvões ativados, sendo que o material precursor com maior teor de ácidos fúlvicos (LT) apresentou um melhor desenvolvimento de porosidade.

5 CAPÍTULO 4: APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE LODOS BIOLÓGICOS DE INDÚSTRIAS DE PAPEL E TÊXTIL NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

5.1 Introdução

O elevado conteúdo de carbono no lodo biológico torna-o um material precursor para produção de adsorvente com boa aplicação para a remoção de diversos compostos no tratamento de água, águas residuárias e de poluentes atmosféricos.

Uma das aplicações utilizando carvão ativado é a remoção de corantes em soluções aquosas. Os corantes geralmente possuem origem sintética e estrutura molecular aromática complexa, que os fazem mais estáveis e de difícil biodegradação. Existem mais de 10.000 corantes disponíveis comercialmente (RENMIN *et al.* 2005) que são largamente utilizados em diversos setores industriais.

Carvão ativado comercial é muito utilizado na remoção de cor em efluentes, apresentando alta capacidade de adsorção. Estudos desenvolvidos por Martin *et al.* (2003), Rio *et al.* (2005a, b), Shen *et al.* (2007), Li *et al.* (2011a), Utomo *et al.* (2013), Kaçan (2016), entre outros autores, envolvendo a aplicação de carvões ativados produzidos a partir de lodos biológicos na remoção de corantes, apresentaram resultados de adsorção promissores.

O azul de metileno é um corante básico, largamente utilizado como molécula modelo em estudos de caracterização de adsorventes. É um composto pouco tóxico e apresenta forte absorção na região do ultravioleta visível (comprimento de onda de 665 nm), alta solubilidade em água e propriedades semelhantes às dos corantes têxteis, sendo de difícil degradação (RAMOS, 2008).

Tendo-se em vista a promissora capacidade de adsorção de corantes pelos carvões ativados produzidos a partir de lodos biológicos, este capítulo apresenta a aplicação dos materiais adsorventes produzidos a partir de lodos biológicos de indústrias têxtil e de papel reciclado na adsorção de azul de metileno, em diferentes condições de pH.

5.2 Material e métodos

Os lodos biológicos de indústrias de papel reciclado (LP) e têxtil (LT) foram carbonizados e ativados conforme apresentado no Capítulo 2. Cada material precursor originou carvões somente carbonizado (LPC e LTC) e carvões ativados (LPA e LTA). Todas as amostras foram preparadas conforme apresentado no Capítulo 2. Os materiais precursores, os carvões sem ativação e os carvões ativados foram secos em estufa a 105 °C durante 24 horas e armazenados em dessecador para evitar qualquer interferência da umidade no peso das amostras.

Para avaliar a aplicabilidade dos carvões e carvões ativados produzidos como adsorventes, o corante azul de metileno foi selecionado como adsorvato para análise da capacidade adsortiva dos materiais porosos em testes de adsorção em batelada. O azul de metileno ($C_{20}H_{19}ClN_4$) é um corante básico com tamanho molecular de 2,8x1,1x0,5 nm (SHEN *et al.*, 2008).

Solução estoque de 1.500 mg.L⁻¹ de azul de metileno foi preparada a partir da dissolução de 375 mg, precisamente pesados, em água deionizada, em balão volumétrico de 250 ml. O frasco foi envolvido por papel alumínio para evitar degradação do corante pela luminosidade do ambiente, conforme apresentado por Utomo *et al.* (2013).

A curva de calibração da solução de azul de metileno foi feita a partir da diluição da solução estoque para as concentrações de 2,25 mg.L⁻¹, 4,50 mg.L⁻¹, 6,75 mg.L⁻¹, 9,00 mg.L⁻¹, 11,25 mg.L⁻¹, 13,50 mg.L⁻¹, 15,75 mg.L⁻¹ e 18,00 mg.L⁻¹. A absorbância das soluções foi medida em espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UVmini-1240, no comprimento de onda de 665 nm.

Os testes foram realizados no Laboratório de Processos Biotecnológicos e Ambientais do Departamento de Química (DEQ) – UFV.

5.2.1 Isotermas de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em batelada, em triplicata e em três diferentes valores de pH (4, 7 e 10) para avaliação do comportamento adsortivo dos materiais nas diferentes condições. Foram realizados testes com os materiais precursores LP e LT, a fim de avaliar o progresso da capacidade adsortiva dos materiais carbonizados

e ativados em relação aos materiais sem tratamento térmico. Também foram realizados testes de adsorção nos diferentes pH utilizando carvão comercial (CC) para comparação.

Amostras de 2 mg dos materiais precursores (LP e LT), dos carvões sem ativação (LPC e LTC) e dos carvões ativados (LPA e LTA) foram precisamente pesadas em frascos do tipo Eppendorf com volume de 2 ml. Após pesagem, foram adicionados volumes de solução tampão e alíquotas da solução estoque aos frascos Eppendorfs, de forma que as concentrações das soluções variassem de 200 a 500 mg.L⁻¹. Os frascos Eppendorf foram envolvidos com papel alumínio para evitar degradação do azul de metileno pela ação da luminosidade.

Após 24 horas sob agitação a 40 rpm em agitador da marca Cole-Parmer, modelo Masterflex® L/S™, os frascos foram centrifugados em centrífuga da marca Hanil, modelo Smart R17, a 1.500 rpm durante 15 minutos. Os sobrenadantes foram retirados e diluídos para posterior leitura em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UVmini-1240, no comprimento de onda de 665 nm.

Em resumo, para cada material (LP, LPC, LPA, LT, LTC, LTA e CC) foram obtidas três curvas de adsorção (uma em cada pH), totalizando 21 curvas.

A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, q_e (mg.g⁻¹), foi calculada utilizando a Equação 5.1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (5.1)$$

Onde: C_0 (mg.L⁻¹) é a concentração inicial do corante; C_e (mg.L⁻¹) é a concentração do corante no equilíbrio; V (L) é o volume da solução; e m (g) é a massa do adsorvente.

As médias dos resultados dos testes de adsorção em batelada foram então ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando-se o *software* SigmaPlot 11.0®.

5.2.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir (LANGMUIR, 1918) é representado pela Equação 5.2:

$$q = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5.2)$$

Onde: q é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}); C_e é a concentração no equilíbrio na fase líquida (mg.L^{-1}); q_0 é o parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg.g^{-1}); b é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de de adsorção (L.mg^{-1}).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional, denominado parâmetro de equilíbrio (R_L), definido pela Equação 5.3 (VIANA, 2013).

$$R_L = \frac{1}{1+b.q_0} \quad (5.3)$$

5.2.1.2 Modelo de Freundlich

A Equação 5.4 expressa o modelo proposto por Freundlich (THINAKARAN *et al.*, 2008).

$$q = K_f.C_e^{\frac{1}{nf}} \quad (5.4)$$

Onde: q é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}); K_f é uma constante experimental que indica a capacidade do adsorvente ($\text{mg.g}^{-1} . (\text{mg.L}^{-1})^{1/n}$); e nf é uma constante experimental que indica o efeito da concentração na capacidade de adsorção e representa a intensidade da adsorção. As constantes K_f e nf se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (NUNES, 2009).

5.2.2 Cinética de adsorção

Os testes de cinética foram realizados em batelada, em triplicata e em três diferentes valores de pH (4, 7 e 10) para avaliação do comportamento adsorptivo dos materiais nas diferentes condições.

Amostras de 2 mg dos carvões (LPC e LTC) e carvões ativados (LPA e LTA) foram precisamente pesadas em frascos do tipo eppendorf com volume de 2 ml. Assim

como nos testes de adsorção, também foram realizados testes com os materiais precursores LP e LT.

Após pesagem, foram adicionados volumes de solução tampão às amostras e alíquotas da solução estoque aos frascos eppendorfs, de forma que a concentração das soluções fosse de 400 mg L⁻¹. Os frascos eppendorf foram envolvidos com papel alumínio para evitar degradação do azul de metileno pela ação da luminosidade.

Os frascos foram deixados sob agitação de 40 rpm em agitador Cole-Parmer, modelo Masterflex® L/S™ e retirados em intervalos de tempo entre 0,5 e 960 minutos. Após agitação nos tempos citados, os frascos foram centrifugados em centrífuga Hanil, modelo Smart R17, a 1500 rpm durante 15 minutos. Os sobrenadantes foram retirados e diluídos para posterior leitura em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UVmini-1240, no comprimento de onda de 665 nm.

Assim como nos testes de adsorção, também foram realizados testes de cinética utilizando CC para comparação. Resumindo, para cada material (LP, LPC, LPA, LT, LTC, LTA e CC) foram obtidas três curvas de cinética (uma em cada pH), totalizando 21 curvas obtidas. A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, q_e (mg.g⁻¹), também foi calculada utilizando a Equação 1.

As médias dos resultados dos testes de cinética em batelada foram então ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, que são os modelos cinéticos empregados com maior frequência para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção (ONAL, 2006). Os ajustes e obtenção dos parâmetros foram realizados no *software* SigmaPlot 11.0®.

5.2.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergen, uma equação de pseudo-primeira ordem baseada na capacidade dos sólidos, fornece uma análise simples da cinética de adsorção e é dada pela Equação 5.5 (HO e McKAY, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5.5)$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e do tempo t (mg.g⁻¹).

Separando as variáveis da Equação 5.5 e integrando para as condições de contorno $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t= q_t$ obtém-se a Equação 5.6:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (5.6)$$

Reordenando a Equação 5.6, temos:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5.7)$$

5.2.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (HO e McKAY, 1998) também se baseia na capacidade de adsorção do adsorvente e prediz o comportamento sobre toda a faixa de estudo e indica que o processo de adsorção é de natureza química e taxa controlada (BANAT *et al.*, 2003; TAN *et al.*, 2007; NCIBI *et al.*, 2008). A Equação 5.8 expressa esse modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5.8)$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Integrando a Equação 5.8 e aplicando as condições de contorno $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t= q_t$ obtém-se a Equação 5.9:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5.9)$$

Reordenando a Equação 5.9, obtém-se a Equação 5.10:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot q_e^2} \quad (5.10)$$

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção ajustadas aos modelos de Freundlich e Langmuir nos pH 4, 7 e 10 são apresentadas nas figuras 5.1 e 5.2.

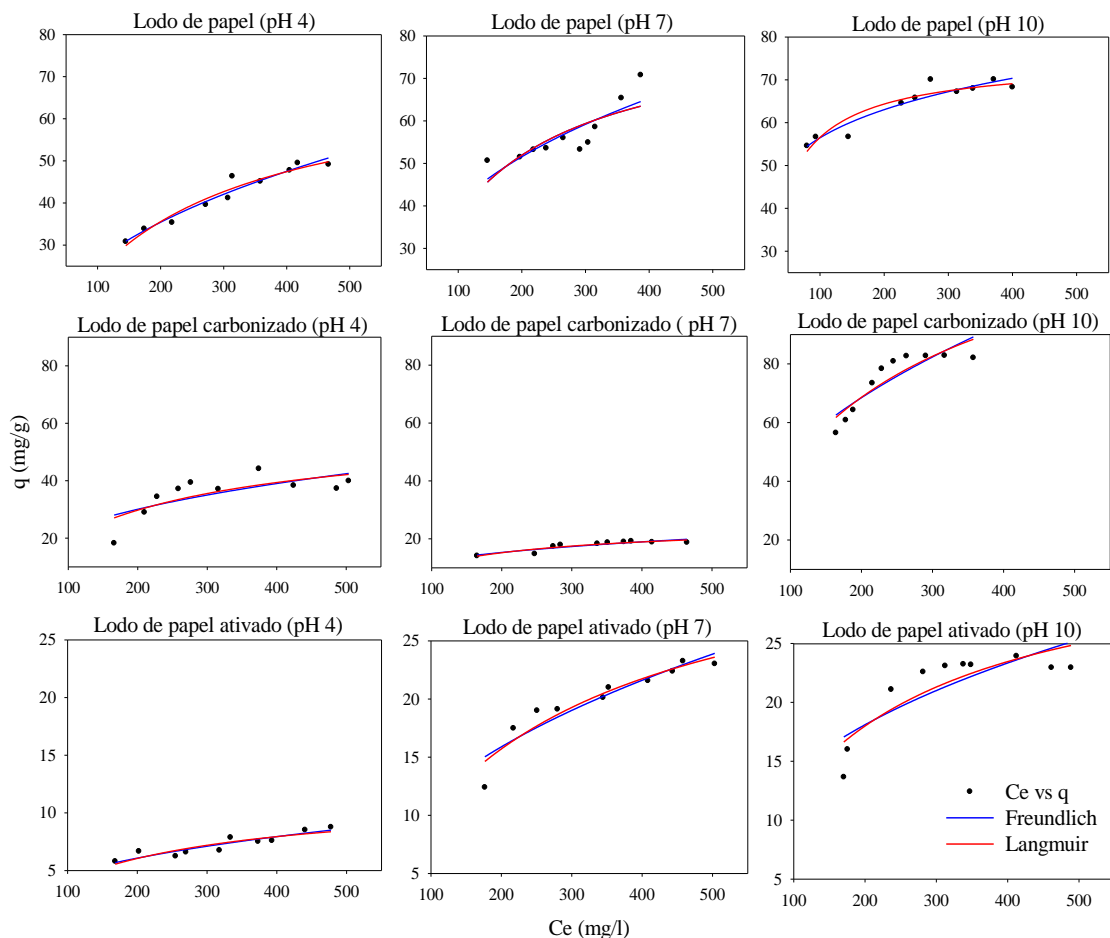


Figura 5.1 – Isotermas de adsorção de LP, LPC e LPA.

Conforme apresentado na Figura 5.1, para o LP, LPC e LPA ocorreu aumento da capacidade de adsorção com o aumento do pH do meio. Segundo Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006), com o aumento do pH do meio, ocorre perda de prótons (H^+) por parte das funcionalidades ácidas presentes na superfície do material precursor, gerando uma superfície carregada negativamente, o que acarreta em uma maior afinidade pelo azul de metileno, 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 material precursor e o azul de metileno apresentarem carga positiva nessa situação, gerando repulsão entre os compostos, ocorre também disputa entre os prótons e o azul de metileno pelos sítios básicos existentes na superfície do adsorvente.

Para LPC, que possui pH_{pcz} de 9,90, também é observado o aumento da adsorção do azul de metileno no pH igual a 10, quando a superfície do carvão se torna negativa, ocasionando maior afinidade pelo azul de metileno. No pH 7 ocorreu redução da capacidade de adsorção do corante em relação ao pH 4, mostrando que, em disputa com o próton, o azul de metileno é adsorvido mais facilmente por LPC.

A capacidade de adsorção de LPA foi inferior à de LPC, que foi inferior a LP. O LP apresentou maior remoção provavelmente devido às fibras de papel presentes em sua composição, o que confere a esse material a capacidade de absorção, que pode ter interferido nos resultados. Apesar de LPA possuir maior número de iodo (conforme discutido no Capítulo 2) em relação à LPC e LP, o material ativado final era visivelmente rico em cinzas, não sendo capaz de reter o adsorvato.

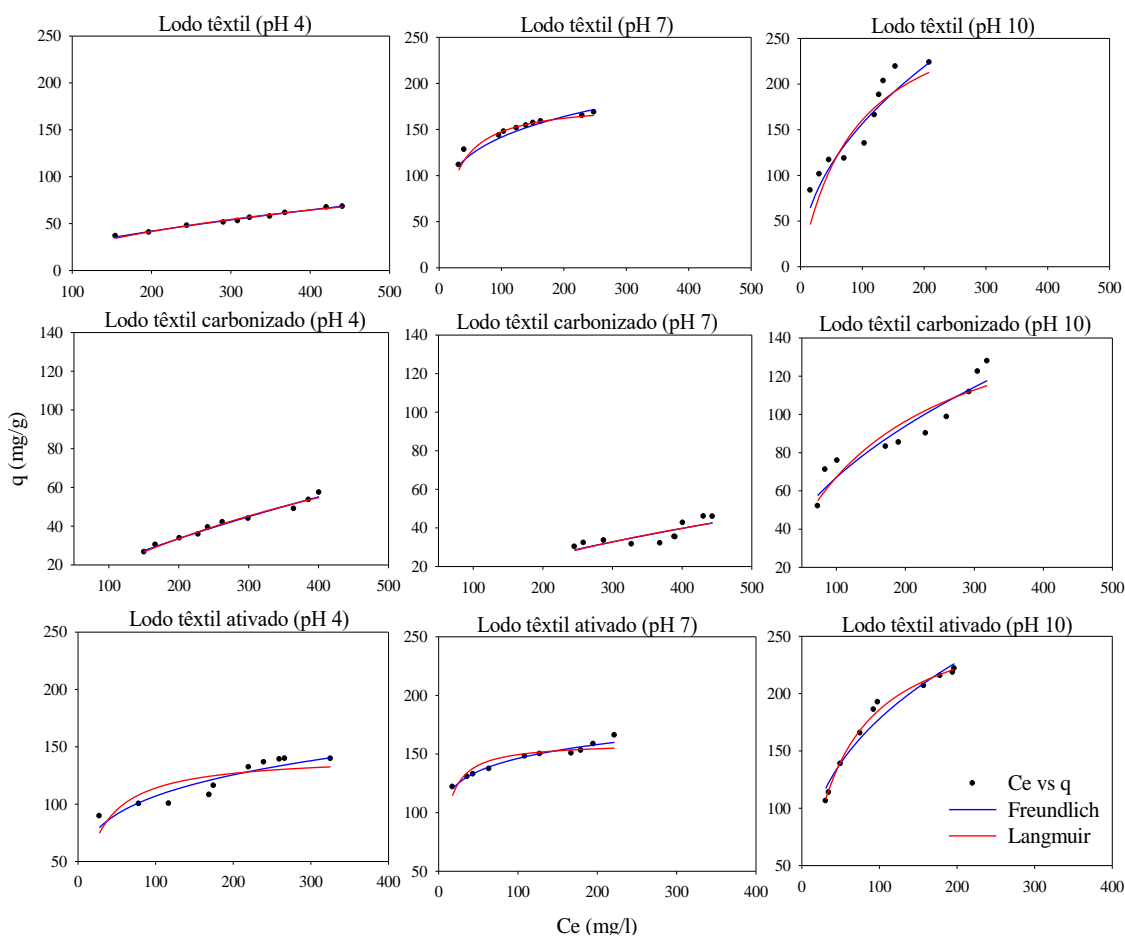


Figura 5. 2 – Isothermas de adsorção de LT, LTC e LTA.

Comparada à LP, a capacidade de adsorção com LT mais que dobrou em concentrações de equilíbrio (C_e) menores, conforme mostra a Figura 5.1. A maior capacidade de adsorção relaciona-se à presença de maiores quantidades de grupos de superfície oxigenados, tais como os ácidos carboxílicos e carbonilas, discutidos no Capítulo 2. De acordo com Menéndez-Díaz e Martín-Gullón (2006), os grupos oxigenados causam aumento na hidrofiliabilidade do material, facilitando o acesso do azul de metileno aos poros devido à formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e os átomos de oxigênio presentes na superfície do material.

Conforme mostra a Figura 5.2, LTC e LTA apresentaram comportamento semelhante aos materiais anteriores, com maior capacidade de adsorção em pH 10. Comparado à LT, LTC apresentou eficiência menor, o que pode ser devido à perda dos grupos oxigenados durante a carbonização. LTA apresentou curvas parecidas às de LT, porém em pH 4 sua capacidade de adsorção foi aumentada e em pH 10 a capacidade é maior em menores concentrações de equilíbrio.

Comparando os dados dos gráficos de todos os materiais, LTA apresentou melhor eficiência em todos os valores de pH, com concentrações de equilíbrio menores. Considerando-se que o azul de metileno possui tamanho molecular de $2,8 \times 1,1 \times 0,5$ nm (SHEN *et al.*, 2008) e o número de iodo de LTA ($958,54 \text{ mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$) foi elevado, supõem-se que a capacidade de adsorção de LTA é maior para moléculas menores e que a quantidade de mesoporos em LTA é considerável, devido à boa eficiência de adsorção alcançada para o corante. Segundo Gascó *et al.* (2005), o número de iodo constitui na medição da porosidade utilizada para avaliar a área superficial de carvões ativados associada à poros com diâmetro menores do que 1 nanômetro, faixa na qual as dimensões do azul de metileno não se encaixam.

O carvão ativado CC apresentou boa capacidade de adsorção em todos os pH, conforme apresentado na Figura 5.3. Como o pH_{pcz} (10,50) do carvão ativado é maior do que o pH do meio (10), a capacidade de adsorção de CC pode aumentar quando o meio apresentar pH maior do que 10,50.

Os parâmetros obtidos após ajuste nos modelos de Freundlich e Langmuir foram calculados utilizando o software Sigmaplot 11.0® e são apresentados na Tabela 5.1, juntamente aos valores de correlação obtidos para cada amostra.

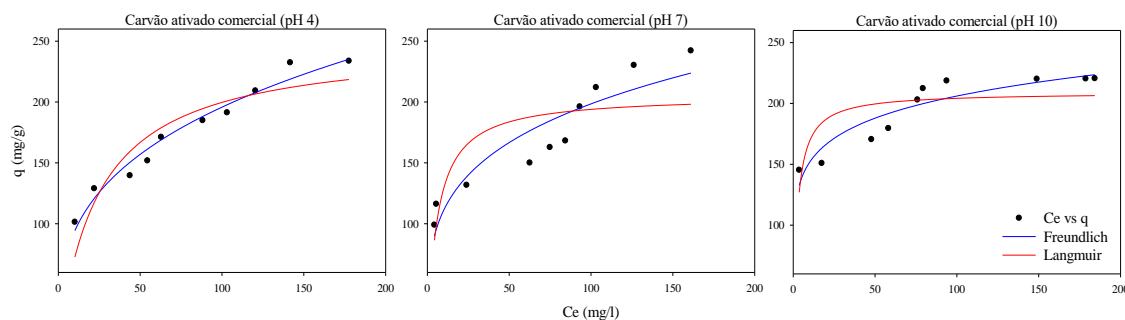


Figura 5.3 – Isotermas de adsorção de CC nos pH 4, 7 e 10.

Segundo Sodr e *et al.* (2001), os parâmetros q_0 da equa o de Langmuir e K_f da equa o de Freundlich são utilizados para estimar a capacidade máxima de adsor o para vários compostos químicos. Conforme Viana (2013), o parâmetro b da equa o de Langmuir relaciona a distribui o do composto na fase líquida e na superfície dos carvões. O parâmetro n_f da equa o de Freundlich   utilizado para verificar qualitativamente a intensidade de adsor o, indicando a afinidade do adsorvente em rela o ao azul de metileno a ser adsorvido.

Os valores de coeficiente de correla o (R^2) apresentados na Tabela 5.1 mostram que os materiais precursores (LP e LT) ajustaram melhor ao modelo de Freundlich. Quanto aos carvões sem ativa o, LPC apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir e LTC ao de Freundlich. O LPA também apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir, com exce o do teste no pH 7. No entanto, os valores de R^2 não foram muito distintos. O LTA apresentou melhor ajuste ao modelo de Freundlich, com exce o do teste realizado em pH 10. O carvão comercial utilizado para compara o apresentou maior valor de r^2 para o modelo de Freundlich.

Em rela o às amostras com bom ajuste ao modelo de Langmuir (LPC e LPA), todos apresentaram um forte declive inicial na isoterma de adsor o, ou seja, apresentaram um baixo valor da constante de adsor o de Langmuir (b). O parâmetro b reduzido mostra que o azul de metileno se apresentou distribuído diferentemente na fase líquida e na superfície dos carvões, situa o esperada, já que os carvões e carvões ativados possuem diferentes composi es e características texturais (VIANA, 2013).

Tabela 5.1– Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir

Amostra	pH 4						pH 7						pH 10					
	Freundlich			Langmuir			Freundlich			Langmuir			Freundlich			Langmuir		
	Kf	<i>nf</i>	R ²	q ₀	b	R ²	Kf	<i>nf</i>	R ²	q ₀	B	R ²	Kf	<i>nf</i>	R ²	q ₀	B	R ²
LP	3,75	2,38	0,95	71,25	4,98x10 ⁻³	0,95	8,48	2,94	0,69	83,25	8,29 x10 ⁻³	0,60	27,20	6,25	0,90	74,62	0,03	0,88
LPC	4,09	2,63	0,52	58,23	5,22 x10 ⁻³	0,60	2,96	3,23	0,81	25,11	7,67 x10 ⁻³	0,84	6,14	2,20	0,77	139,47	4,84 x10 ⁻³	0,82
LPA	0,79	2,56	0,85	11,56	5,49 x10 ⁻³	0,81	1,51	2,27	0,88	35,31	4,01 x10 ⁻³	0,91	2,59	2,70	0,69	33,69	5,73 x10 ⁻³	0,77
LT	1,51	1,61	0,99	141,58	2,06 x10 ⁻³	0,98	64,32	5,67	0,97	175,33	0,06	0,96	19,59	2,17	0,89	288,95	0,01	0,82
LTC	0,76	1,39	0,98	148,73	1,45 x10 ⁻³	0,98	0,70	1,49	0,64	112,96	1,36 x10 ⁻³	0,63	7,15	2,04	0,89	170,94	6,46 x10 ⁻³	0,85
LTA	36,99	4,34	0,85	142,75	0,04	0,65	87,13	8,90	0,96	159,79	0,15	0,83	34,87	2,83	0,96	274,72	0,02	0,99
CC	45,09	3,13	0,97	248,68	0,04	0,85	62,19	4,00	0,85	205,45	0,17	0,63	111,53	7,69	0,86	209,07	0,42	0,55

Kf = constante experimental de Freundlich (mg.g⁻¹. (mg.L⁻¹)^{1/n}); *nf* = constante experimental que indica a intensidade da adsorção; q₀ = capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg.g⁻¹); b = constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros de equilíbrio (R_L) dos materiais que se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, calculados de acordo com os dados de adsorção.

Tabela 5.2 – Fatores de separação adimensional

Amostra	R_L
LPC em pH4	0,77
LPC em pH7	0,84
LPC em pH10	0,60
LPA em pH 4	0,94
LPA em pH 10	0,84
LTA em pH 10	0,15

De acordo com os parâmetros de equilíbrio apresentados na Tabela 5.2, a adsorção de azul de metileno nos respectivos materiais é dada como favorável, já que todos os valores estão compreendidos entre 0 e 1, conforme Viana (2013).

Em relação aos materiais que apresentaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich (LP, LT, LTC, LTA e CC), a constante experimental que indica o efeito da concentração na capacidade de adsorção (n_f) apresentou valores entre 1 e 10, de acordo com o apresentado na Tabela 5.1, o que indica que o processo de adsorção é favorável e que há sítios altamente energéticos na superfície dos materiais. Os valores da constante experimental que indica a capacidade do adsorvente (K_F) mostram que os materiais possuem capacidade em reter o corante de forma que, quanto maior o valor de K_F , maior a capacidade de retenção, de acordo com Muller *et al.* (2009). A partir dos dados apresentados na Tabela 5.1, é possível observar que CC apresentou melhor capacidade de retenção.

A capacidade de adsorção dos materiais foi afetada pelo pH devido às mudanças causadas nas superfícies dos materiais precursores e carvões, o que afeta a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

Segundo Ciola (1981), a adsorção pode ser unimolecular ou monomolecular (quando ocorre em uma única camada de moléculas) ou multimolecular (quando ocorre em diversas camadas de moléculas), na qual existe interação de atração entre a molécula adsorvida e a que está no meio fluido.

A isoterma de Langmuir é caracterizada pela suposição de que: a superfície contém um número fixo de sítios de adsorção; o adsorvato não interage entre si; ocorre a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente; a energia de adsorção de

todos os sítios é idêntica independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças; e que a adsorção é reversível (LANGMUIR, 1918). A teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas, porém tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

A equação de Freundlich considera a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas, como os carvões ativados (ÖZKAYA, 2005). Conforme observado na Figura 5.1, alguns dos materiais apresentaram forma de “S” nos gráficos, que também indica a adsorção em multicamadas, logo era esperado que fossem melhor representados pelo modelo de Freundlich.

O LP e seus respectivos carvões e carvões ativados não foram bons adsorventes quando comparados à LT e seus derivados. LTA apresentou capacidade de adsorção inferior à CC, mas pode-se supor que seja melhor adsorvente para adsorventes com moléculas menores.

5.3.2 Curvas cinéticas

As curvas cinéticas de adsorção ajustadas aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens nos pH 4, 7 e 10 são apresentadas nas figuras 5.4 e 5.5. Os valores de quantidade máxima adsorvida apresentados nos gráficos mostram resultados próximos aos obtidos nos testes para determinar as isotermas de adsorção.

Os resultados de eficiência de remoção apresentados nas tabelas 5.3 e 5.4 mostram que a adsorção do azul de metileno pelos materiais utilizados é rápida, sendo que apresentam eficiência de remoção próxima ao valor máximo nos primeiros 30 minutos de adsorção, com exceção do LT, que demora mais para atingir sua eficiência máxima.

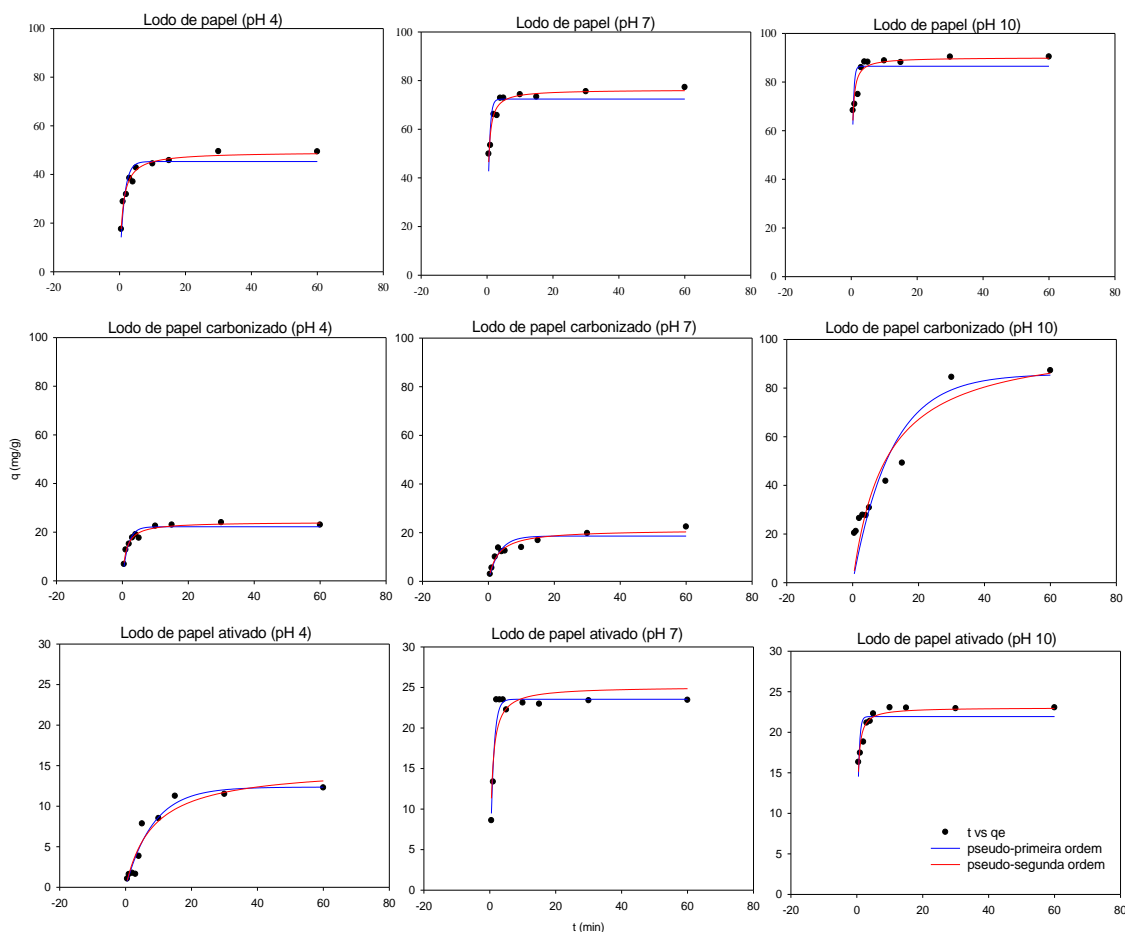


Figura 5.4 – Curvas cinéticas de adsorção de LP, LPCe LPA.

Tabela 5.3 – Eficiências de remoção do azul de metileno utilizando LP, LPC e LPA

Tempo (min)	Eficiência LP (%)			Eficiência LPC (%)			Eficiência LPA (%)		
	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10
0,5	6,91	21,14	28,18	2,65	1,22	8,60	0,43	3,46	6,41
1	11,49	22,45	27,77	5,18	2,42	8,66	0,65	5,41	7,16
2	12,92	27,57	32,33	6,12	4,18	10,94	0,79	10,03	7,70
3	16,26	27,93	35,98	7,01	5,80	12,19	0,70	10,06	8,90
4	14,68	31,04	35,70	7,31	5,00	11,89	1,73	9,85	8,77
5	17,03	29,42	37,79	7,00	5,59	11,48	3,32	9,42	8,77
10	21,66	30,96	37,16	9,17	5,68	17,68	3,37	9,21	9,05
15	18,42	30,69	38,78	9,14	7,31	19,19	4,94	8,88	9,38
30	20,48	32,88	36,84	10,67	8,79	35,67	4,71	8,91	9,56
60	20,04	31,18	37,43	8,86	9,06	35,63	4,93	9,70	9,11

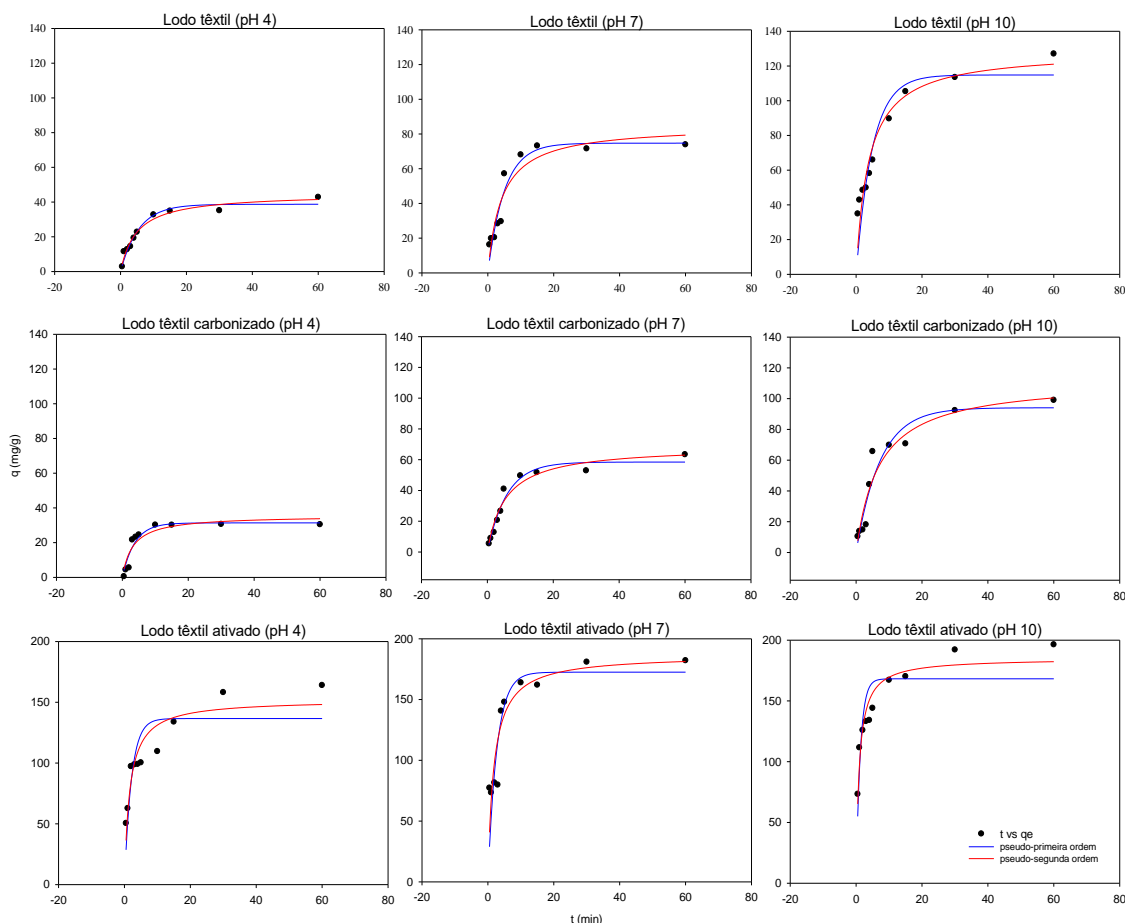


Figura 5.5 – Curvas cinéticas de adsorção de LT, LTC e LTA.

Tabela 5.4 – Eficiências de remoção do azul de metileno utilizando LT, LTC e LTA

Tempo (min)	Eficiência LT (%)			Eficiência LTC (%)			Eficiência LTA(%)		
	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10
0,5	1,10	9,60	15,43	0,31	2,07	4,43	29,35	34,14	25,59
1	4,34	8,09	18,37	1,81	3,51	5,72	26,42	31,07	42,85
2	4,95	8,69	22,57	2,34	5,08	6,81	42,37	36,54	48,06
3	5,46	11,21	21,78	8,99	7,79	7,56	48,69	41,98	48,37
4	7,10	11,81	23,23	8,92	10,13	19,05	37,26	55,51	50,65
5	8,44	21,32	26,97	9,61	14,61	27,27	38,94	61,19	53,59
10	11,95	28,32	36,86	13,08	17,83	28,12	42,25	68,45	61,18
15	13,31	28,09	43,11	11,69	18,96	28,71	53,29	69,69	62,61
30	13,69	29,81	48,41	12,13	21,81	37,65	67,49	76,32	73,97
60	17,03	30,66	52,67	12,78	23,68	39,11	67,97	73,51	77,45

O carvão ativado comercial CC apresentou boa capacidade de adsorção em todos os valores de pH, conforme mostra a Figura 5.6. Como o pH_{pcz} do CC (10,50) é maior do que o pH do meio máximo utilizado (10) nos testes de cinética, a eficiência do CC pode aumentar quando o meio apresentar pH maior do que 10,50. Os resultados de eficiência de remoção utilizando-se CC como adsorvente apresentados na Tabela 5.5 mostram que

a adsorção do azul de metileno pelo material é rápida, sendo que boa parte do corante foi adsorvido em 15 minutos.

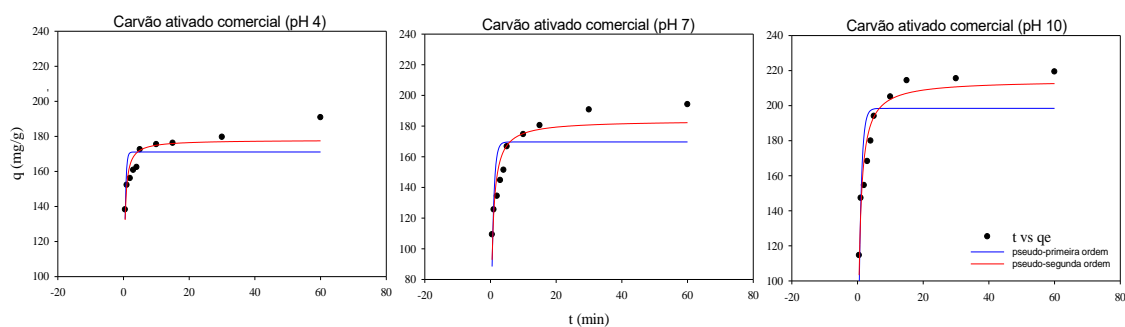


Figura 5.6 – Curvas de cinética de adsorção de CC nos pH 4, 7 e 10.

Tabela 5. 5 – Eficiências de remoção do azul de metileno utilizando CC

Tempo (min)	Eficiência CC (%)		
	pH 4	pH 7	pH 10
0,5	53,56	49,02	47,53
1	57,43	51,71	57,95
2	62,70	51,87	64,00
3	64,68	58,88	72,39
4	65,35	61,56	71,82
5	67,77	65,19	77,31
10	68,38	69,21	83,91
15	70,91	75,31	92,29
30	71,12	81,57	88,25
60	73,81	81,00	87,55

Os parâmetros obtidos após ajuste nos modelos de pseudo-primeira e pseudo segunda ordem foram calculados utilizando o software Sigmaplot 11.0® e são apresentados na Tabela 5.6, juntamente aos valores de correlação obtidos para cada amostra.

Tabela 5.6 – Parâmetros das curvas cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens

Amostra	pH 4						pH 7						pH 10					
	1ª ordem			2ª ordem			1ª ordem			2ª ordem			1ª ordem			2ª ordem		
	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²
LP	48,81	0,59	0,86	50,26	0,02	0,92	74,06	1,66	0,77	76,15	0,04	0,95	88,67	2,34	0,59	90,83	0,05	0,88
LPC	23,17	0,53	0,89	23,92	0,04	0,95	20,79	0,23	0,89	21,74	0,02	0,96	90,31	0,07	0,92	94,20	1,17 × 10 ⁻³	0,93
LPA	13,56	0,10	0,94	14,36	9,06 × 10 ⁻³	0,95	22,68	1,11	0,89	23,24	0,09	0,72	22,76	1,90	0,63	23,45	0,15	0,91
LT	59,34	0,06	0,87	63,47	1,32 × 10 ⁻³	0,94	111,99	0,08	0,79	122,17	7,30 × 10 ⁻³	0,87	179,94	0,06	0,82	192,85	4,36 × 10 ⁻²	0,90
LTC	31,84	0,26	0,94	33,16	0,01	0,89	62,01	0,15	0,97	65,04	3,22 × 10 ⁻³	0,97	99,24	0,12	0,95	104,04	1,65 × 10 ⁻³	0,96
LTA	157,11	0,30	0,77	163,61	2,90 × 10 ⁻³	0,91	177,26	0,34	0,84	182,42	3,30 × 10 ⁻³	0,88	192,37	0,47	0,75	199,70	4,05 × 10 ⁻³	0,92
CC	192,36	1,95	0,29	201,50	0,01	0,58	185,56	0,98	0,59	193,52	8,22 × 10 ⁻³	0,89	213,03	0,95	0,71	221,47	7,25 × 10 ⁻³	0,94

q_e = quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹); k₁ = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹); k₂ = constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹);

Os valores de coeficiente de correlação (R^2) obtidos indicam que praticamente todos os materiais, em todos os valores de pH, apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem. As exceções são LPA em pH 7 e LTC em pH 4, que se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Segundo Ho e McKay (1998) e Reddad *et al.* (2002), o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não se ajusta aos dados cinéticos na maioria dos casos da literatura e geralmente subestima os valores de q_e . O parâmetro k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) que indica quanto do adsorvato é adsorvido na superfície do adsorvente em determinado tempo. A vantagem do modelo de pseudo-segunda é que ele prediz o comportamento de adsorção durante todo o tempo do processo (HO, 2006).

5.4 Conclusões

De maneira geral, os materiais adsorventes produzidos ajustaram melhor ao modelo de Freundlich. O melhor ajuste acompanhado da forma de “S”, observada nos gráficos, indica a adsorção em multicamadas em alguns dos materiais.

Entre o lodo de papel reciclado e seus derivados, a remoção do azul de metileno foi maior no material precursor. O alto teor de fibras de papéis pode ter absorvido parte do azul de metileno e interferido nos resultados. De maneira geral, o lodo de papel e seus respectivos carvões com e sem ativação não foram bons adsorventes quando comparados ao lodo têxtil e seus derivados.

O carvão ativado produzido a partir de lodo têxtil apresentou bons resultados de adsorção, porém com eficiência inferior ao do carvão ativado comercial. Pode-se supor que o carvão ativado à base de lodo têxtil seja melhor adsorvente para compostos com moléculas menores.

Em relação à cinética, os resultados dos materiais analisados (exceto carvão ativado a partir de lodo de papel em pH 7 e carvão sem ativação produzido a partir de lodo têxtil em pH 4) indicam melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, sendo que a adsorção ocorre de forma rápida.

O pH influenciou consideravelmente os processos de adsorção devido às alterações nos caracteres ácido ou básico dos materiais precursores e carvões com e sem ativação.

6. CONCLUSÃO GERAL

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, cujo objetivo foi avaliar a viabilidade de lodos biológicos de indústrias têxtil e de papel reciclado como materiais precursores para produção de carvão ativado, foi possível concluir que:

- A ativação química produz carvões com maiores áreas superficiais, no entanto, a ativação física não gera os efluentes contendo agentes ativantes como nos processos de ativação química. Como a capacidade de adsorção não depende somente da área superficial (também depende da química de superfície), é interessante estudo envolvendo ativação física futuramente;
- A caracterização dos lodos biológicos de indústrias têxtil e de papel reciclado mostrou que, apesar dos dois materiais apresentarem alto teor de voláteis, o elevado teor de cinzas do lodo de papel limitou o desenvolvimento da porosidade;
- O número de iodo do carvão ativado a partir do lodo têxtil foi maior do que o recomendado pela legislação (600 mgI.g^{-1}) e maior do que o carvão comercial utilizado para comparação. Isso indica uma elevada quantidade de microporos no carvão ativado a partir do lodo biológico têxtil;
- A matéria orgânica, avaliada por meio das análises de carbono orgânico total e ácidos húmicos e fúlvicos, também indicou a melhor adequabilidade do lodo têxtil como material precursor;
- A maioria dos materiais avaliados nos testes de adsorção apresentaram isotermas com ajuste melhor ao modelo de Freundlich e curvas de cinética com ajuste melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem;
- O alto teor de fibras de papel no lodo biológico proveniente da indústria de papel pode ter absorvido o azul de metileno e interferido nos resultados de adsorção
- O lodo de papel e seus respectivos carvões com e sem ativação não foram bons adsorventes quando comparados ao lodo têxtil e seus derivados.
- O carvão ativado a partir de lodo biológico têxtil apresentou bons resultados de adsorção, porém com eficiência inferior à do carvão ativado comercial. No entanto o número de iodo é indicativo dos teores de microporos, logo, espera-se que o carvão ativado a partir do lodo têxtil apresente melhor desempenho de adsorção com moléculas menores.

- O pH influenciou consideravelmente os processos de adsorção devido às alterações nos caracteres ácido ou básico dos materiais precursores e dos adsorventes produzidos.

Neste trabalho foi demonstrado que o lodo biológico de indústria têxtil é um material precursor promissor para produção de carvão ativado. No entanto a produção do adsorvente apresenta desafios. O primeiro é a geração de efluentes contendo agente ativante, que devem ser adequadamente tratados ou reutilizados. Uma forma de recuperação ou tratamento deve ser buscada a fim de tornar o processo menos impactante. Outro desafio é avaliar a capacidade de regeneração do carvão ativado, ou seja, avaliar como recuperar os compostos adsorvidos para tornar o reuso do carvão viável. É importante ressaltar que cada indústria de papel ou têxtil produzirá lodos biológicos provenientes do tratamento de seus efluentes de acordo com seu processo produtivo, local de instalação, processo de tratamento utilizado, entre outros aspectos particulares de cada localidade. As características de cada indústria acarretarão em características distintas nos lodos, logo, produzirão carvões com diferentes características. No caso deste estudo o lodo têxtil foi mais adequado como material precursor para produção de carvão ativado.

O carvão ativado produzido a partir de lodo biológico também poderia ser aplicado para diferentes contaminantes, além do corante, para avaliação da capacidade adsorviva de compostos com moléculas menores do que as de azul de metileno. Finalmente, seria interessante a aplicação do material adsorvente produzido no tratamento de efluente real, com composição mais complexa do que os efluentes sintéticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.101, p. 72-78. 2013.

ANFRUNS, A.; MARTIN, M. J.; MONTES-MORÁN, M. A. Removal of odorous VOCs using sludge-based adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, p.1022-1031, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. 1980.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 8112: Análise química imediata do carvão vegetal. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12073: Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo – MB 3410. Rio de Janeiro, 1991a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12073: Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – Especificação – EB – 2133. Rio de Janeiro, 1991b.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J.; LOCKE, D. C. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon*, v. 39, p. 1971-1979. 2001.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as a potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 193 – 202, 2003.

BARBOSA, L. C. A. *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Editora UFV. 189 p. 2007.

BARROS, A. R. B. *Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes*. 2001. 89 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

BEVIA, F.D.; RICO, D.P.; GOMIS, A.F.M. Activated carbon from almond shells. Chemical activation. 1. Activating reagent selection and variables influence. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. v.23, n.2, p.266-269. 1984.

BOEHM.P.H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons. *Carbon*, v. 32, p. 759-769, 1994.

BOUALEM, T.; DEBAB, A.; YUSO, A. M.; IZQUIERDO, M.T. Activated carbons obtained from sewage sludge by chemical activation: Gas-phase environmental applications. *Journal of Environmental Management*, v. 140, p. 145-151. 2014.

BRASIL, Instrução Normativa nº 28 de 27 de julho de 2007, Aprovar os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organo-Minerais e Corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial - CGAL/SDA/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento na rede mundial de computadores, endereço eletrônico: www.agricultura.gov.br. Brasília, Brasil, 2007.

CABALLERO, J. A.; FRONT, A.; MARCILLA, A.; CONESA, J. A. Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 40-41, n.0, p. 433 – 450, 1997.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309 - 319, 1938.

CATURLA, F.; MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon by chemical activation with zinc chloride. *Carbon*, v.29, n.7 p.999-1007. 1991.

CHEN, Q.; WANG, H.; YANG, B.; HE, F. The combined effects of atrazine and lead (Pb): Relative microbial activities and herbicide dissipation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.102, p.93-99. 2014.

CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management*, v. 22, p.755-760. 2002.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. Editora da USP: Moderna 1, 377 p., 1981.

DENG, L.Y.; XU, G.R.; YAN, Q.H.; LI, G.B. Removal effect of Cr(VI) by adsorbent made from sewage sludge. *Water Science and Technology*, v.62, n.12, p.2961-2969. 2010.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR, 8., 2013. Maringá: CESUMAR. *Anais...* Maringá, 2013.

DU, Q.; SUN, Z.; FORSLING, W.; TANG, H. Adsorption of Copper ad Aqueous Illite Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.187, n.1, p.232-242. 1997.

GASCÓ, G.; BLANCO, C.G.; GUERRERO, F.; MENDEZ LAZARO. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 74, n. 1-2, p. 413–420. 2005a

GASCÓ, G.; MÉNDEZ, A.; GASCÓ, J. M. Preparation of carbon-based adsorbents from sewage sludge pyrolysis to remove metals from water. *Desalination*, v. 180, p. 245-251. 2005b.

GENCELI, E.; APAK, E.; RAZVIGOROVA, M.; PETROV, N.; MINKOVA, V.; EKINCI, E. Preparation modification and characterization of pitches from apricot stones. *Fuel Processing Technology*, v.75, p.97-107. 2002.

GHABBOUR, E. A.; DAVIES, G. Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.

GONG, X.; LI, W.; WANG, K.; HU, J. Study of the adsorption of Cr (VI) by tannic acid immobilised powdered activated carbon from micro-polluted water in the presence of dissolved humic acid. *Bioresource Technology*, v.141, p.145-151. 2013.

GU, L.; GUO, H.; ZHOU, P.; ZHU, N. Enhanced adsorptive removal of naphthalene intermediates from aqueous solution by introducing reed straw into sewage sludge-based activated carbon. *Environmental Science Pollutant Residues*, v. 21, p. 2043 – 2053, 2014.

GU, L.; WANG, Y.; ZHU, N.; ZHANG, D.; HUANG, S.; YUAN, H.; LOU, Z.; WANG, M. Preparation of sewage sludge based activated carbon by using Fenton's reagent and their use in 2-Naphthol adsorption. *Bioresource Technology*, v. 146, p. 779-784, 2013.

GUPTA, A.; GARG, A. Primary sewage sludge-derived activated carbon: characterization and application in wastewater treatment. *Clean Technologies and Environmental Policy*, p. 1619 -1631, 2015.

HE, Y.D.; ZHAI, Y.B.; LI, C.T; YANG, F.; CHEN, L.; FAN, X.P.; PENG, W.F.; FU, Z.M. The fate of Cu, Zn, Pb and Cd during the pyrolysis of sewage sludge at different temperatures. *Environmental Technology*, v. 35, p. 567-574, 2010.

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

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 681–689, 2006.

HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. *Chemical Engineering Journal*, v. 229, p. 334-343. 2013.

HWANG, I.H.; OUCHI, Y.; MATSUTO, T.T. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. *Chemosphere*. v. 68, p. 1913-1919. 2007.

IAKIMENKO, O.; OTABBONG, E.; SADOVNIKOVA, L.; PERSSON, J.; NILSSON, I.; ORLOV, D.; AMMOSOVA, Y. Dynamic transformation of sewage sludge and farmyard manure components. 1. Content of humic substances and mineralisation of organic carbon and nitrogen incubated soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 58, n. 2-3, p. 121- 126, 1996.

INGUANZO, M.; MENENDEZ, J.A.; FUENTE, E.; PIS, J.J. Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58, n.59, p.943–954. 2001.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). *Reporting Physisorption data for gas/solid systems*. v. 54, p. 2201-2218, 1982.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, n.9. 2007.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMO, J. *Active Carbon*. Chichester: Ellis Horwood. 1991. 280 p.

JEYASEELAN, S.; QING, C.Q. Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science and Technology*, v.34, n.3-4, p.499-505. 1996.

JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; GHAROUS, M.; REVEL, J. C.; HAFIDI, M. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 56, p. 101 – 108, 2005.

KAÇAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. *Journal of Environmental Management*, v. 166, p. 116-123. 2016.

KAÇAN, E.; KÜTAHYALI, C. Adsorption of strontium from aqueous solution using activated carbon produced from textile sewage sludges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 97, p. 149-157, 2012.

KAUR, B.; JAIN, R. K.; GUR, I. S.; BHATNAGAR, H. L. Studies on the flame-retardant properties of transition metal complexes of cellulose ammonium phosphate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. V. 11, p. 465-498. 1987.

KHALILI, N. R.; VYAS, J. D.; WEANGKAEW, W.; WESTFALL, S. J.; PARULEKAR, S. J.; SHERWOOD, R. Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. *Separation and Purification Technology*, v.26, n.2-3, p.295-304. 2002.

KIM, J.H.; MA, X.M.; ZHOU, A.; SONG, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis Today*, v.11, p.74-83. 2006.

KONG, L.; XIONG, Y.; SUN, L.; TIAN, S.; XU, X.; ZHAO, C.; LUO, R.; YANG, X.; SHIH, K.; LIU, H. Sorption performance and mechanism of sludge-derived char as porous carbon-based hybrid adsorbent for benzene derivatives in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 274, p. 205-211. 2014.

KULIKOWSKA, D.; GUSIATIN, Z. M.; BULKOWSKA, K.; KIERKLO, K. Humic substances from sewage sludge compost as washing agents effectively remove Cu and Cd from soil. *Chemosphere*, v. 136, p. 42 – 49, 2015.

LAINE, J.; CALAFAT, A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalyzed by potassium. *Carbon*, v. 29, p. 949 – 953, 1991.

- LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society, Easton*, v. 40, n. 9, p. 1361, 1918.
- LI, D.; WU, Y.; FENG, L.; ZHANG, L. Surface properties of SAC and its adsorption mechanisms for phenol and nitrobenzene. *Bioresource Technology*, v.113, p.121-126. 2012a.
- LI, W.; GONG, X.; LI, X.; ZHANG, D.; GONG, H. Removal of Cr(VI) from low-temperature micro-polluted surface water by tannic acid immobilized powered activated carbon. *Bioresource Technology*, v.113, p.106-113. 2012b.
- LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; MA, Z.; LI, Y.; ZHAO, H. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 320 – 327, 2011a.
- LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; WANG, X.; QI, Y.; ZHAO, Y.; LI, Y. Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination*, v. 287, p. 179-185, 2011b.
- LI, W.; YUE, Q.; TU, P.; MA, Z.; GAO, B.; LI, J.; XU, X. Adsorption characteristics of dye in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 197 – 203, 2011c.
- LILLO-RODENAS, M. A.; CAZORLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, v. 41, n. 2, p. 267 – 275, 2003.
- LIU, L.; LIN, Y.; LIU, Y.; ZHU, H.; HE, Q. Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 58, p. 2248-2253, 2013.
- LIU, C.; TANG, Z.; CHEN, Y.; SU, S.; JIANG, W. Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1097-1101. 2010.
- LOPEZ, A.; BENBELKACEM, H.; PIC, J. S.; DEBELLEFONTAINE, H. Oxidation pathways for ozonation of azo dyes in a semi batch reactor: a kinetic parameters approach. *Environmental Technology*, v. 25, p. 311 – 321, 2004.
- LU, G.Q.; LAU, D.D. Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation and Purification*, v.10, n.2, p.103–111. 1996.
- LU, G.Q.; LOW, J.C.F.; LIU, C.Y.; LIAW, A.C. Surface-area development of sewage-sludge during pyrolysis. *Fuel*, v.74, n.3, p. 344-348. 1995.

MARTIN, M. J.; ARTOLA, A.; BALAGUER, M. D.; RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 94, p. 231 – 239, 2003.

MARTIN, M. J.; BALAGUER, M. D.; RIGOLA, M. Feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_2SO_4 . *Environmental Technology*. v.17, p.667-672. 1996.

MARTIN, M.J.; LINARES-SOLANO, A. Further insights into thactivation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, v.142, n.2, p.168-174. 2008.

MARTIN, M.J., SERRA, E., ROS, A., BALAGUER, M.D., RIGOLA, M. Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon*, v. 42, n. 7, p. 1389-1394, 2004.

MENDÉZ, A.; GASCÓ, G.; FREITAS, M.M.A.; SIEBIELEC, G.; STUCZYNSKI, T.; FIGUEIREDO, J.L. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, v. 108, n. 1–2, p. 169–177. 2005.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A.; MARTÍN-GULLÓN, I. Types of carbon adsorbents and their production. In: BANDOSZ, T. J. Activated carbon surfaces in environmental remediation. New /York: Elsevier, 2006. v. 7, cap. 1, p. 1-47.

MOHAN, D.; RAJPUT, S.; SINGH, V.K.; STEELE, P.H.; PITTMAN Jr. C.U. Modeling and evaluating of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Material*, v.188, n.1-3, p.319-333. 2011.

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

MONSALVO, V.M.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, v.90, n.11, p.1807-1814. 2012.

MULLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária e ambiental*, v. 14, n. 1, p. 29 – 38, 2009.

NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5582-5589, 2008.

NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. *Carbon*, v.37, p.1065-1074. 1999.

NUNES, D. L. *Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de Raphanus sativus L. e utilização para clarificação de soluções*. 2009. 117 f. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENG PANICH, S.; HUNSOM, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 263 – 271, 2013.

ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1719-1729, 2006.

OTERO, M.; ROZADA, F.; MORÁN, A.; CALVO, L. F.; GARCÍA, A. I. Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. *Desalination*, v. 239, p. 46-57. 2009.

ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, n. 1/3, p. 158 – 163, 2005.

PAMUKOGLU, M.Y.; KARGI, F. Effects of operating parameters on kinetics of copper (II) ion biosorption onto per-treated powdered waste sludge (PWS). *Enzyme and Microbial Technology*, v.42, n.1, p.76-82. 2007.

RAMOS, P. H. *Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito pva do café na remoção de poluentes no meio aquoso*. 2008. 132 f. Dissertação (mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

REDDAD, Z.; GERENTE, C.; ANDRES, Y.; CLOIREC, P.L. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science Technology*, v.36, p. 2067 – 2073, 2002.

REIS, G. S.; WILHELM, M.; SILVA, T. C. A.; REZWAN, K.; SAMPAIO, C. H.; LIMA, E.C.; SOUZA, S. M. A. G. U. The use of design of experiments for the evolution of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*, v. 93, p. 590-597. 2016.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. F. M.; BRASIL, A. C. M.; CRUZ, D. O. A.; GUERRA, D. R. S.; MACÊDO, E. N.; ICHIARA, J. A. *Combustão e Gaseificação de Biomassa Sólida: Soluções energéticas para a Amazônia*. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

RENMIN, G.; MEI, L.; CHAO, Y.; YINGZHI, S.; JIAN, C. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, v. 121, n. 1/3, p. 247 – 250, 2005.

RIO, S.; FAUR-BRASQUET, C.; COQ, L. L.; COURCOX, P.; CLOIREC, P.L. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from

sewage sludge by chemical activation – application to air and water treatments. *Chemosphere*, v.58, p. 423-437. 2005a.

RIO, S.; FAUR-BRASQUET, C.; LE COQ, L., LE CLOIREC, P. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge. *Environmental Science and Technology*, v.39, n.11, p. 4249–4257, 2005b.

RODRIGUEZ-REINOSO.F; MOLINA-SABIO.M, Textural and chemical characterization of carbons microporous. *Advances in colloid and Interface Science*, v. 76-77, p. 71-294, 1998.

ROS, A.; LILLO-RODENAS, M.A.; FUENTE, E.; MONTES-MORAN, M.A.; MARTIN, M.J.; LINARES-SOLANO, A. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, v. 65, n.1, p.132-140. 2006.

ROZADA, F.; CALVO, L.F., GARCIA, A.I.; MARTIN-VILLACORTA, J.; OTERO, M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*. v. 87, n. 3, p. 221–230. 2003.

SEREDYCH, M., BANDOSZ, T.J. Removal of copper on composite sewage sludge/industrial sludge-based adsorbents: The role of surface chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.302, p. 379-388. 2006.

SHEHA, D.; KHALAF, H.; DAGHESTANI, N. Experimental design methodology for the preparation of activated carbon from sewage sludge by chemical activation process. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 38, n. 11, p. 2941-2951. 2013.

SHEN, W.; GUO, Q.; WANG, H.; YANG, X.; LIU, Y.; ZHANG, Y. Product composition of pyrolyzed sewage sludge and adsorption of methylene blue by porous material derived from it. *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 1, p. 99-105. 2008.

SHEN, W.; GUO, Q.J.; YANG, X.P.; LIU, Y.H.; SONG, Y.R.; CHENG, J. Adsorption of methylene blue in acoustic and magnetic fields by porous carbon derived from sewage sludge. *Adsorption Science and Technology*, v. 24, n.5, p. 433–437. 2007.

SMITH, K. M.; FOWLER, G.D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J. D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, v. 43, p. 2569-2594. 2009.

SOARES, A. G. *Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina*. 2001. 136 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, v. 24, p. 324 – 330, 2001.

SOUTO, C. R. O.; DUARTE, H. C. *Química da vida*. Natal: EDUFRN, 2006.

TAN, C.; ZEYU, Z.; SAI, X.; HONGTAO, W.; WENJING, L. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource Technology*, v.190, p.388-394. 2015.

TAN, I.A.W.; HAMEED, B.H.; AHMAD, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 127, p. 111-119, 2007.

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVENASAN, S. 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*, v. 158, p. 142 – 150, 2008.

UTOMO, H. D.; ONG, X.C.; LIM, S. M. S.; ONG, G. C. B.; LI, P. Thermally processed sewage sludge for methylene blue uptake. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 85, p. 460 – 465, 2013.

VIANA, M. M. *Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso*. 2013. 219 f. Dissertação (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

WANG, L.; SUN, B.; YANG, F.Y.; YANG, R.T. Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by p-complexation and carbon adsorbents. *Chemical Engineering Science*, v.73, p.208-217. 2012.

WANG, Q.; LIANG, X.; QIAO, W.; LIU, C.; LIU, X.; ZHAN, L.; LING, L. Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres with surface area and their adsorption to dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology*, v.90, p.381-387. 2009.

WANG, X.; LIANG, X.; WANG, Y. WANG, X.; LIU, M.; YIN, D.; XIA, S. Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Desalination*, v. 2011, p. 231-237. 2011.

WANG, X. ZHU, N.; YIN, B. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 22-27, 2008.

WEN, Q.; LI, C.; CAI, Z.; ZHANG, W.; GAO, H.; CHEN, L.; ZENG, G.; SHU, X.; ZHAO, Y. Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 942-947. 2011.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbon. *Carbon*, v.27, p.13-22,1989.

XU, G.; YANG, X.; SPINOSA, L. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. *Journal of Environmental Management*, v. 151, p. 221 – 232, 2015.

YU, L.; ZHONG, Q. Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. v.137, n.1, p.359-366. 2006.

YUE, Z.; BENDER, S.E.; WANG, J.; ECONOMY, J. Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. *Journal of Hazardous Materials*. v.166, n.1, p.74-78. 2009.

ZHANG, F.S., NRIAGU, J.O., ITOH, H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*. v.39, n. 2-3, p. 389-395, 2005.

ZHANG, P.; SUN, H.; YU, L.; SUN, T. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *Journal of Hazardous Materials*, v.244-245, p.217-224, 2013a.

ZHANG, W.; MAO, S.; CHEN, H.; HUANG, L.; QIU, R. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. *Bioresource Technology*, v.147, p.545-552, 2013b.

ZHANG, W.; QU, Z.; LI, X.; WANG, Y.; MA, D.; WU, J. Comparison of dynamic adsorption of dynamic adsorption/desorption characteristics of toluene on different porous materials. *Journal of Environmental Sciences*, v.24, n.3, p.520-528. 2012.

ZHANG, W.; ZHENG, J.; ZHENG, P.; RONGLIANG, Q. Atrazine immobilization on sludge derived biochar and the interactive influence of coexisting Pb(II) or Cr(VI) ions. *Chemosphere*, v.134, p.438-445. 2015.

ZHAO, D.; ZHANG, J.; DUAN, E.; WANG, J. Adsorption equilibrium and kinetics of dibenzothiophene from n-octane on bamboo charcoal. *Applied Surface Science*, v.254, p.3242-3247. 2008.

ZHUANG, H.; HAN, H.; HOU, B.; JIA, S.; ZHAO, Q. Heterogeneous catalytic ozonation of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater using sewage sludge based activated carbon supported manganese and ferric oxides as catalysts. *Bioresource Technology*, v.166, p.178-186. 2014.