

II-096 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES DERIVADOS DE LODO BIOLÓGICO INDUSTRIAL

Tatiana Yuri Ramos Oda⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela UFV. Doutoranda em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela UFV.

Ana Augusta Passos Rezende⁽²⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Master of Engineering - University of Toronto. Doutorado em Eng. Agrícola (Recursos Hídricos e Ambientais) pela UFV e pós-doutorado na Universidade de Concepcion, Chile. Professora Associada no Departamento de Engenharia Civil da UFV.

Rita de Cássia Superbi de Sousa⁽³⁾

Engenheira de Alimentos pela UFV. Mestrado e Doutorado em Ciências e Tecnologia de Alimentos pela UFV. Professora Adjunta no Departamento de Engenharia Química da UFV.

Charles Luís da Silva⁽⁴⁾

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Mestre e Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais pela UFSCar. Professor Adjunto no Departamento de Engenharia de Produção e Mecânica da UFV.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Civil, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal de Viçosa. Avenida P.H Rolfs, S/N - Campus Universitário - Viçosa - MG - CEP: 36570-900 - Brasil - Tel: (31) 38993029 - e-mail: tatiana.oda@ufv.br

RESUMO

Dentre os resíduos gerados pelos segmentos industriais, destaca-se o lodo biológico oriundo das estações de tratamento de efluentes das indústrias. Devido à natureza orgânica, o lodo biológico consiste em um material precursor promissor para a produção de carvão ativado. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a utilização do lodo biológico gerado no tratamento de efluentes de uma indústria têxtil (LT) como material precursor na produção de carvão sem (LTC) e com ativação (LTA). O elevado teor de voláteis do LT (65,17%) indica que o material apresentará um bom desenvolvimento de poros. O LTC e o LTA apresentaram rendimento de 41,53% e 28,91%, respectivamente. O LTA apresentou conteúdo de carbono de 9,08%, valor considerado baixo quando comparado a outros trabalhos, enquanto LTC apresentou teor de 32,20%. O conteúdo de carbono diminuiu com os processos de carbonização e ativação de LT. A redução do teor de C deve-se à presença de oxigênio no interior do recipiente utilizado no processo de carbonização e à ação do hidróxido de potássio, agente ativante utilizado neste trabalho. A redução dos conteúdos de hidrogênio e nitrogênio em LTC e LTA, comparados ao LT, deve-se à perda de espécies voláteis, devido ao aumento da temperatura e à ação do agente ativante. Os pH_{pzc} de LTC e LTA indicam que os materiais removerão preferencialmente partículas com carga positiva quando o pH do meio for maior do que 8,90 e 8,70, respectivamente. Os números de iodo (NI) obtidos para LTC e LTA foram de 233,80 e 958,54 $mgI_2.g^{-1}$, respectivamente. O resultado obtido para LTA foi acima do recomendado pela legislação brasileira (mínimo de 600 $mgI_2.g^{-1}$), indicando que LTA possui elevada área superficial associada a microporos. As imagens MEV de LT, LTC e LTA mostram que a morfologia das superfícies foi modificada em função da temperatura e agente ativante. A metodologia de carbonização e a de ativação foi eficaz na produção do carvão ativado. O elevado número de iodo encontrado para o carvão ativado produzido a partir de lodo têxtil mostra que o material possui elevada quantidade de microporos, o que o torna promissor para adsorção de diversos compostos. São necessários estudos referentes à viabilidade econômica do processo em grande escala e às características adsorptivas dos materiais.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo Biológico, Carvão Ativado, Carbonização.

INTRODUÇÃO

O segmento industrial consiste em um dos principais geradores de resíduos do planeta. Dentre os resíduos gerados, destaca-se o lodo biológico oriundo das estações de tratamento de efluentes das indústrias. A destinação final do lodo biológico representa um grande desafio para as indústrias, do ponto de vista técnico e econômico. Grande parte deste resíduo é destinada aos aterros sanitários, porém, diante do estabelecimento de diretrizes e metas estipulados pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), as indústrias passaram a buscar alternativas ambientalmente responsáveis para o gerenciamento deste resíduo.

O tratamento adequado do lodo biológico depende de fatores como tecnologia do processo de tratamento, disposição final e espaço físico disponível, uma vez que cada uma dessas variáveis pode alterar suas características. Devido à natureza orgânica, o lodo biológico consiste em um material precursor promissor para a produção de carvão ativado. A conversão do lodo biológico em carvão ativado, além de minimizar os problemas ambientais associados à disposição do resíduo, permite a sua utilização pela própria indústria geradora, com significativa melhoria da qualidade do efluente final.

O processo de produção de um carvão ativado envolve a carbonização de um material carbonáceo sob atmosfera inerte, seguida de ativação com determinado agente ativante. A ativação pode ser física ou química, sendo a ativação com hidróxido de potássio (KOH) a mais eficaz para produção de carvão ativado a partir de lodo biológico gerado no tratamento de águas residuárias (SMITH et al., 2009, XU et al., 2015).

Estudos mostram que a utilização do lodo biológico como material precursor na produção de carvão ativado é promissora (XU et al., 2015; DEVI e SAROHA, 2017), no entanto, poucos trabalhos utilizam lodo biológico proveniente de tratamento de efluentes industriais. O presente trabalho aborda a utilização de lodo biológico gerado em estação de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil como material precursor para produção de carvão ativado.

OBJETIVO

Avaliar a utilização do lodo biológico gerado no tratamento de efluentes de uma indústria têxtil como material precursor na produção de carvão ativado.

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA, PREPARO DO MATERIAL PRECURSOR E PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES

Lodo biológico (LT) proveniente do tratamento secundário de efluente de indústria têxtil por processo de lodos ativados foi utilizado como material precursor. O lodo foi coletado após desaguamento em centrífuga mecânica, seco em estufa agrícola e moído até apresentar granulometria inferior a 2 milímetros.

Porções deste lodo foram impregnadas com solução de KOH na proporção de 3:1 (massa de KOH : massa de lodo) durante 1 hora a 60 °C e, posteriormente, secas em estufa a 105 °C. Subsequentemente, conforme metodologia apresentada por Gascó et al. (2005), as porções de foram colocadas em cadinhos de porcelana tampados, dispostos em um recipiente de aço com os espaços vazios ocupados por carvão vegetal. O recipiente foi aquecido em mufla elétrica a uma taxa de 10°C.min⁻¹ até atingir temperatura de 650°C, mantendo-se nesta 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 gás hélio, comumente utilizados durante carbonização, originando uma redução nos custos de produção (GASCÓ et al., 2005).

Amostras de lodo após carbonização foram então lavadas com solução de ácido clorídrico 3M, a fim de dissolver parcialmente componentes inorgânicos e reduzir sua fração. O carvão ativado foi moído até apresentar granulometria inferior a 0,045 milímetros (325 mesh), conforme recomendado pela NBR 11834 – EB 2133 (ABNT, 1991a) para carvões pulverizados. O carvão ativado produzido a partir de LT foi denominado LTA.

Porções de LT foram carbonizadas, omitindo-se a etapa de impregnação com KOH, conforme a metodologia utilizada por Gascó et al. (2005), originando-se assim carvão sem ativação, denominado LTC.

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR E ADSORVENTES

O material precursor LT foi caracterizado de acordo com seus teores de sólidos fixos, voláteis e cinzas, análise elementar e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os carvões com (LTA) e sem ativação (LTC) foram caracterizados utilizando-se o rendimento, análise elementar, pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), número de iodo (NI) e MEV.

Os teores de sólidos fixos, voláteis e cinzas foram determinados de acordo com a NBR 8112 (ABNT, 1986). Os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram determinados utilizando-se analisador TruSpec Micro CHN, da marca LECO. A determinação do número de iodo (NI) seguiu a norma NBR 12073/MB – 3410 (ABNT, 1991b). As imagens de MEV foram obtidas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo da marca HITACHI, modelo TM300. O pH_{PCZ} foi de acordo com a metodologia utilizada por Deolin et al. (2013). O rendimento dos materiais foi calculado pela diferença de massa dos materiais precursores antes e após a carbonização e ativação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises de caracterização do material precursor LT e dos carvões sem (LTC) e com (LTA) ativação.

Tabela 1: Caracterização do material precursor LT e dos carvões com (LTA) e sem (LTC) ativação.

Amostra	Rendimento (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)	pH_{pcz}	NI ($mgI_2 \cdot g^{-1}$)
LT	-	39,20	5,51	9,31	65,17	24,65	10,18	-	-
LTC	41,53	32,20	1,73	3,89	-	-	-	8,90	217,16
LTA	28,91	9,08	1,22	0,36	-	-	-	8,70	958,54

O LTC e o LTA apresentaram rendimento de 41,53% e 28,91%, respectivamente. Os baixos rendimentos, principalmente do LTA, estão relacionados ao elevado teor de voláteis e baixo teor de cinzas do material precursor, conforme apresentado na Tabela 1. O rendimento do adsorvente ativado com KOH (LTA) foi menor em relação ao material carbonizado sem ativação (LTC), conforme esperado, uma vez que o agente ativante possui forte ação oxidante.

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 600 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.

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 do LT (65,17%) indica que o material apresentará um bom desenvolvimento de poros, sendo que a matéria orgânica será volatilizada e uma estrutura porosa será formada (WEN et al., 2011). O teor de cinzas, 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). O teor de cinzas observado em LT foi de 24,65%.

A Tabela 1 mostra os resultados da análise elementar do material precursor e seus derivados. O carvão ativado produzido neste trabalho (LTA) apresentou conteúdo de carbono de 9,08%. A quantidade de carbono obtido pode ser considerada 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 domésticas. O carvão ativado produzido por Nunthaprechchan et al. (2013), a partir de lodo biológico têxtil, apresentou teor de 74,0% de carbono. O LTC apresentou conteúdo de carbono de 32,20%. O conteúdo de carbono diminuiu com os processos de carbonização e ativação de LT. 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 em termos de carbono. A redução do teor de C observada em LTC e em LTA deve-se à presença de oxigênio no interior do recipiente de aço utilizado no processo de carbonização (impossibilitando o estabelecimento de uma atmosfera completamente inerte) e à ação do 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). 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).

O pH_{pcz} dos adsorventes é um importante parâmetro a ser determinado porque indica o comportamento da superfície do material de acordo com o pH do meio. Os pH_{pcz} do lodo biológico carbonizado com e sem ativação estão apresentados na Tabela 1. A partir do pH do meio, torna-se possível deduzir os tipos de compostos (ácidos ou básicos) que serão preferencialmente adsorvidos, devido à carga presente na superfície dos materiais. LTC e LTA removerão preferencialmente partículas com carga positiva quando o pH do meio for maior do que 8,90 e 8,70, respectivamente. Quando o pH for menor do que o pH_{pcz} , a carga do material estará carregada positivamente e moléculas com carga negativa serão preferencialmente adsorvidas.

Apesar de adsorção com N_2 ser o método mais comumente utilizado para caracterização textural de carvões utilizados como adsorventes, neste trabalho utilizou-se o método do número de iodo (NI). O NI, calculado como a quantidade de iodo adsorvida por grama do adsorvente, é a medição da porosidade utilizada para avaliar a área superficial de carvões ativados associada à poros com diâmetro menores do que 1 nanômetro (GASCÓ et al., 2005). A Tabela 1 apresenta os resultados de número de iodo dos adsorventes produzidos. 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 consideravelmente o desenvolvimento de poros, sendo que o número de iodo do material somente carbonizado (LTC) foi de 233,80 $mgI_2.g^{-1}$. O resultado obtido para LTA (958,54 $mgI_2.g^{-1}$) foi acima do recomendado pela legislação brasileira (ABNT, 1991a), que determina o limite mínimo do número de iodo para carvões ativados pulverizados de 600 $mgI_2.g^{-1}$. A partir desses resultados é possível inferir que LTA possui elevada área superficial associada a microporos, o que favorece a adsorção de partículas pequenas.

A morfologia das superfícies dos materiais foi observada empregando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras 1, 2 e 3 mostram as imagens MEV dos materiais precursor LT, carbonizado sem ativação LTC e carbonizado com ativação LTA. As micrografias dos carvões sem e com ativação em relação ao material precursor mostram que a morfologia das superfícies foi modificada em função da temperatura e agente ativante. Conforme indicado pelo número 1, na Figura 1, não são observados poros visíveis em parte considerável da superfície de LT. A superfície irregular de LTC observada na Figura 2, indicado pelo número 2, deve-se ao desenvolvimento de poros oriundo do processo de carbonização do material precursor. O desenvolvimento microporoso de LTA, após a ativação química, torna-se evidente ao observar-se a Figura 3, indicado pelo número 3, onde observa-se uma superfície finamente irregular. 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).

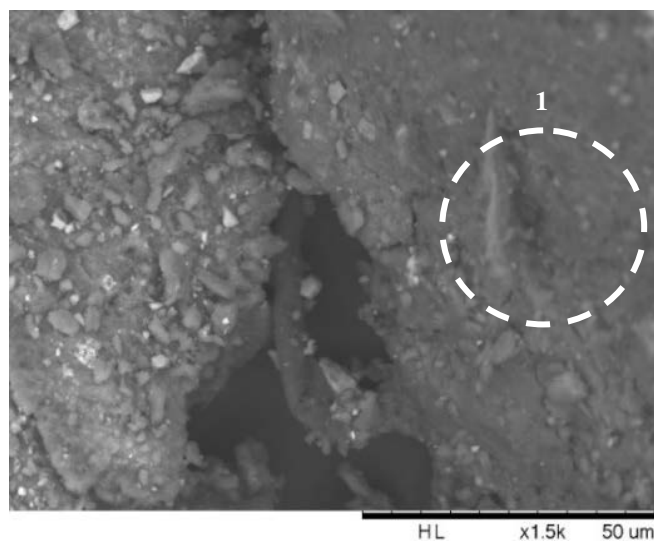


Figura 1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do lodo têxtil (LT).

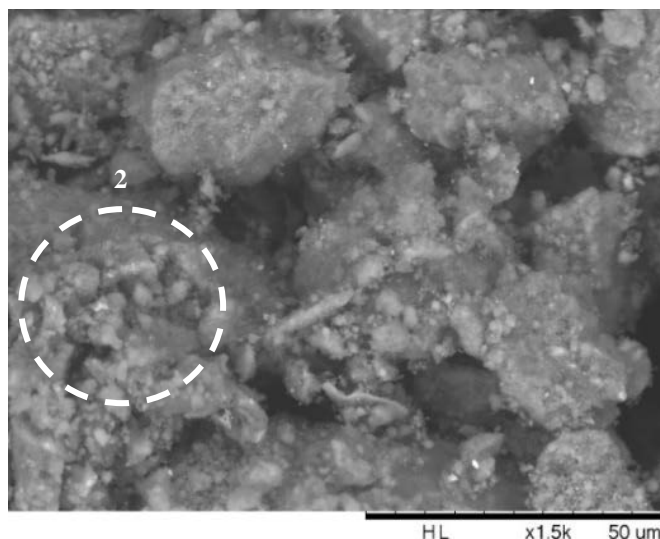


Figura 2: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do lodo têxtil carbonizado (LTC).

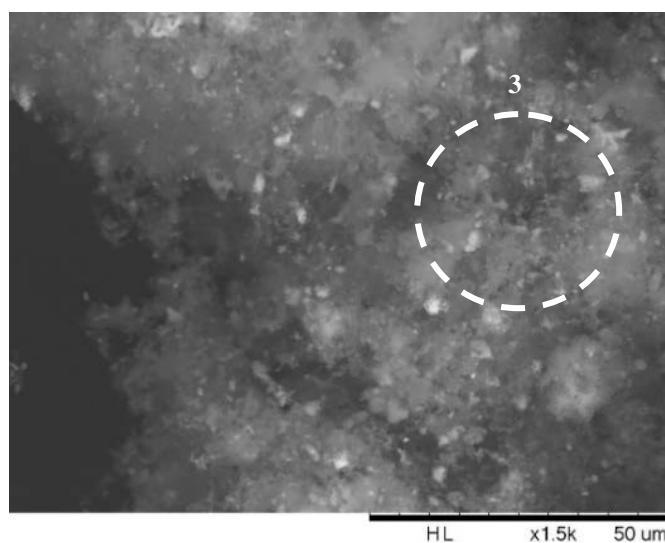


Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do lodo têxtil carbonizado e ativado (LTA).

A estrutura do material precursor (LT) é densa e não são observados muitos poros, conforme mostra a Figura 1. Observando-se com a Figura 2, após a carbonização, verifica-se a presença de poros de diferentes tamanhos e formas na superfície do lodo têxtil carbonizado, devido à decomposição da matéria orgânica durante o processo de carbonização.

A imagem de LTA, apresentada na Figura 3, mostra uma superfície ainda mais indefinida em relação à LT e LTC. Observa-se a formação de uma estrutura de poros menores altamente desenvolvida na superfície do carvão ativado. Essa estrutura forma-se devido à redução significativa de matéria orgânica e inorgânica durante o processo de ativação seguida de lavagem ácida (WANG et al., 2008).

CONCLUSÕES

A evolução da área superficial, observada através da análise de número de iodo e pelas micrografias, indica que a metodologia de carbonização e a de ativação foi eficaz na produção do carvão ativado. O elevado número de iodo encontrado para o carvão ativado produzido a partir de lodo têxtil (LTA) mostra que o material possui elevada quantidade de microporos, o que o torna promissor para adsorção de diversos compostos. São necessários outros estudos referentes à viabilidade econômica do processo em grande escala e às características adsorptivas dos materiais. A desvantagem da utilização da metodologia com ativação química consiste na 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.

RECONHECIMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001 e da Fundação de Apoio à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 11834: Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – Especificação – EB – 2133. Rio de Janeiro, 1991a.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12073: Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo – MB 3410. Rio de Janeiro, 1991b.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 8112: Análise química imediata do carvão vegetal. Rio de Janeiro, 1986.
4. BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências, 2010.
5. 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.
6. DEVI, P.; SAROHA, A.K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. Science of the Total Environment, v. 578, p. 16-33, 2017.
7. GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; LÁZARO, A. M. M. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 74, p. 413 – 420, 2005.
8. 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.
9. 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.
10. NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENGPNICH, S.; HUNSOM, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. Chemical Engineering Journal, v. 228, p. 263 – 271, 2013.
11. 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.

12. 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. 2005.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.