

II-339 - INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO MATERIAL PRECURSOR EM CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR 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

A matriz carbonácea dos lodos biológicos fornece uma expectativa de que bons adsorventes podem ser produzidos a partir deste tipo de resíduo. Espera-se que a matéria orgânica exerça um importante papel no processo de carbonização de lodos devido às transformações físicas e químicas o decorrer do tratamento térmico. Parcela da matéria orgânica volatiliza durante o processo, acarretando na formação da porosidade dos carvões. Uma análise mais detalhada deve ser realizada a fim de se entender melhor a influência da matéria orgânica do lodo biológico na produção de carvão ativado. O objetivo deste trabalho foi analisar a influência da matéria orgânica na qualidade dos carvões ativados produzidos a partir de lodos de indústrias têxtil (LT) e de papel reciclado (LP). Os carvões ativados a partir de LP e LT foram denominados, respectivamente, LPA e LTA. O material com maior rendimento (LP) foi o que apresentou menor teor de carbono orgânico total (COT), enquanto o com menor rendimento (LT) apresentou maior teor de COT. As substâncias húmicas são os produtos das transformações bioquímicas de resíduos de plantas e animais, podendo ser encontradas em resíduos obtidos da decomposição da matéria orgânica. Os ácidos fúlvicos (AF) constituem os materiais húmicos mais oxidados e com menor peso molecular. Comparado aos ácidos húmicos (AH), espera-se que os AF sejam mais reativos durante a carbonização devido ao maior conteúdo de grupos funcionais oxigenados e origem uma maior porosidade. O LT apresentou os maiores teores de AF (12,64%) e AH (3,21%) e uma menor relação AH/AF (0,25) em relação à LP (0,50), o que mostra que o material precursor possui um menor grau de polimerização. O adsorvente que apresentou maior número de iodo foi LTA, com 958,54 mgI₂.g⁻¹, enquanto o valor obtido para LPA foi de 233,80 mgI₂.g⁻¹. O número de iodo de LTA mostra que o melhor desenvolvimento da porosidade foi obtido para o adsorvente produzidos a partir do material precursor com menor relação AH/AF, ou maior teor de AF. Os resultados obtidos mostram que a quantidade de matéria orgânica se relaciona 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.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo Biológico, Carvão Ativado, Substâncias Húmicas.

INTRODUÇÃO

A geração de lodos biológicos consiste em um dos maiores problemas relacionados ao tratamento de águas residuais domésticas e industriais. Várias opções de gerenciamento de lodos biológicos são utilizadas atualmente, sendo as mais populares os usos na agricultura, incineração e disposição em aterros industriais. O aumento na geração de lodo biológico, acompanhado das limitações ambientais e financeiras relacionadas à sua disposição, acarretam na necessidade de se buscar métodos de aproveitamento e valorização do resíduo. Uma alternativa emergente consiste na utilização do lodo biológico como material precursor para produção de carvão ativado.

O processo de produção de um carvão ativado envolve a carbonização e ativação do material carbonáceo, por via química ou física. Quando se utiliza lodo biológico como material precursor para a produção de carvão ativado, além da inativação dos patógenos causada pelas altas temperaturas, ocorre também a estabilização de prováveis metais pesados presentes em sua composição. 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.

A matriz carbonácea do lodo biológico proporciona uma expectativa de que bons adsorventes serão produzidos a partir deste tipo de resíduo, considerando-se que parcela da matéria orgânica volatiliza durante o processo de carbonização e forma a estrutura porosa. No decorrer da ativação, a porosidade desenvolve-se e representa uma das principais características de um carvão ativado. Sabe-se que a matéria orgânica se relaciona à adequabilidade de um material carbonáceo como material precursor para produção de carvão ativado, no entanto, análises mais específicas quanto à relação desse parâmetro não são comumente realizadas. De acordo com Gascó et al. (2005), a matéria orgânica possui relação com o desenvolvimento da porosidade, sendo atribuído aos ácidos fúlvicos um importante papel no decorrer da carbonização do lodo biológico de esgoto.

Uma análise mais detalhada da matéria orgânica deve ser realizada a fim de entender-se melhor a influência da matéria orgânica nos carvões produzidos a partir de lodo biológico. Assim, o objetivo deste trabalho consistiu em analisar a influência da matéria orgânica nos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico de indústrias têxtil e de papel reciclado.

OBJETIVO

Analisar a influência da matéria orgânica do material precursor em carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico de indústrias têxtil e de papel reciclado.

MATERIAL E MÉTODOS

COLETA, PREPARO DOS MATERIAIS PRECURSORES E PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Os lodos biológicos, utilizados como materiais precursores, foram provenientes do tratamento secundário de efluentes indústrias têxtil (LT) e de papel reciclado (LP), por processo de lodos ativados. Os lodos foram coletados após desaguamento em centrífuga mecânica. Os materiais foram secos em estufa agrícola e moídos até apresentarem granulometria inferior a 2 milímetros.

PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Porções de LT e LP 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, as porções de LT e LP foram colocadas em cadinhos de porcelana tampados, dispostos em 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 hélio, comumente utilizados durante carbonização, originando uma redução nos custos de produção (GASCÓ et al., 2005).

As amostras foram lavadas com solução de ácido clorídrico 3M, a fim de dissolver parcialmente componentes inorgânicos e reduzir sua fração. Os carvões ativados foram moídos até apresentarem granulometria inferior a 0,037 milímetros (400 mesh), conforme recomendado pela NBR 12073 – EB 2133 (ABNT,1991b) para carvões pulverizados. Os carvões ativados produzidos a partir de LT e LP foram denominados LTA e LPA, respectivamente.

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES E ADSORVENTES

Os materiais precursores LT e LP foram caracterizados de acordo seus teores de carbono orgânico total (COT), ácidos húmicos totais (AHT), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF). Os carvões ativados LTA e LPA foram caracterizados utilizando-se análise elementar, número de iodo (NI) e rendimento.

O Carbono Orgânico Total (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.

A extração das substâncias húmicas seguiu metodologia descrita por Jouraiphy et al. (2005) e Kulilowska et al. (2015). Para obtenção dos extratos, os lodos 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 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 deixada 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 filtrado. O carbono orgânico total das frações foram determinados utilizando analisador Shimadzu TOC-V CSH. O grau de transformação do húmus foi medido pela relação AH/AF, denominado de índice de polimerização (IAKIMENKOetal., 1996).

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, 1991a).

O rendimento dos materiais foi calculado pela diferença de massa dos materiais precursores antes e após a carbonização e ativação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Lodos biológicos provenientes de indústrias de papel (LP) e têxtil (LT) foram investigados como materiais precursores para produção de carvão ativado. É esperado que a matéria orgânica tenha um importante papel no processo de carbonização devido às transformações físicas e químicas apresentadas por este tipo de resíduo durante o tratamento térmico (MÉNDEZ et al., 2005). O COT obtido foi de 9,77% para LP e de 31,25% para LT, conforme mostra a Tabela 1. Comparado com 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%, pode-se considerar que o valor encontrado é baixo. No entanto, lodos provenientes do tratamento de águas residuárias possuem características únicas e variadas, apresentando diferentes composições dependendo de sua origem.

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., 2005). Substâncias húmicas podem ser encontradas em resíduos obtidos da decomposição da matéria orgânica, logo, é esperado que estejam presentes nos lodos biológicos (IAKIMENKO et al., 1996). Os ácidos fúlvicos (AF) são 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. Conforme Gascó et al. (2005) ressalta, comparado com os ácidos húmicos (AH), os AF contêm maiores níveis 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 do lodo devido ao seu maior

conteúdo de grupos funcionais oxigenados (MÉNDEZ et al., 2005). Os AH apresentam um alto peso molecular e podem formar ligações de hidrogênio. Essa fração contém menos oxigênio, mas apresentam um maior conteúdo de carbono (GASCÓ et al., 2005). A soma dos AH e AF compreendem os ácidos húmicos totais (AHT).

A Tabela 1 apresenta as percentagens de AHT, AH e AF dos dois materiais precursores. LT possui os maiores teores de AF (12,64%) e AH (3,21%). Consequentemente, LT apresenta o maior teor de AHT (16,98%). LT apresenta uma menor relação AH/AF (0,25) em relação à LP (0,50), o que indica que o material precursor possui um menor grau de polimerização (IAKIMENKO et al., 1996).

Tabela 1: 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

LP = Lodo biológico de indústria de papel reciclado; LT = Lodo biológico de indústria têxtil; COT = Carbono orgânico total; AH = Ácidos húmicos; AF = Ácidos fúlvicos.

Os teores de C, H e N foram obtidos e determinou-se as relações N/C e H/C, que são apresentadas na Tabela 2. 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., 2005). LP apresentou relação AH/AF de 0,50 e relação N/C de 0,06, já LT apresentou relação AH/AF de 0,25 e relação N/C de 0,24.

As relações N/C reduziram com a carbonização e ativação de LP e LT. Para LP o valor foi de 0,06 para 0,002 em LPA. Já para LT, o valor passou de 0,24 para 0,04 em LTA. A redução é relacionada à reatividade dos AF. A redução também se relaciona ao menor teor de carbono nos carvões ativados. Já as relações H/C encontradas para os 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, considerando-se que uma maior relação H/C indica a presença de elevada quantidade de carbono alifático.

Tabela 2: Análise elementar dos materiais precursores e carvões.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	N/C	H/C	Rendimento (%)	NI (mgI ₂ .g ⁻¹)
LP	22,60	2,38	1,27	0,11	0,06	0,11	-	-
LPA	9,90	0,79	0,02	0,11	0,002	0,08	45,47	233,80
LT	39,20	5,51	9,31	1,09	0,24	0,14	-	-
LTA	9,08	1,22	0,36	0,76	0,04	0,13	28,91	958,54

LP = Lodo biológico de indústria de papel reciclado; LPA = Carvão ativado produzido a partir de LP; LT = Lodo biológico de indústria têxtil; LTA = Carvão ativado produzido a partir de LT; C = Carbono; N = Nitrogênio; H = Hidrogênio; NI = Número de iodo (mgI₂.g⁻¹).

Conforme apresentado na Tabela 2, o menor rendimento (28,91%) foi obtido utilizando-se LT como material precursor. Foi obtido maior rendimento para o preparo de LPA (45,47%) a partir de LP, que possui menor conteúdo de COT (9,77%). Essa relação entre maior rendimento para o material precursor que possui menor conteúdo de COT também foi obtido por Gascó et al. (2005). No entanto, conforme o autor ressalta, COT não é sempre relacionado ao rendimento de materiais preparados por carbonização devido às diferentes composições dos lodos biológicos de águas residuárias.

O adsorvente que apresentou maior número de iodo foi LTA (958,54 mgI₂.g⁻¹), enquanto o valor obtido para LPA foi de 233,80 mgI₂.g⁻¹. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. O número de iodo de LTA mostra que o melhor resultado em relação à porosidade foi obtido para o carvão ativado produzidos a partir do material precursor com menor relação AH/AF. Gascó et al. (2005) também obteve maiores números de iodo para lodos com menor relação AH/AF. A maior quantidade de grupos funcionais de superfície nos AF pode tornar essa fração mais reativa durante o processo de carbonização, levando a um maior enriquecimento de carbono (MÉNDEZ et al. 2005).

O LP originou carvão ativado com menor número de iodo, conforme apresentado na Tabela 2. Os teores de carbono desse material precursor e carvão ativado produzido também foram menores (22,60 % para LP e 9,90% para LPA) quando comparados a LT (39,20% para LT e 9,08% para LTA).

CONCLUSÕES

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 AF aparentemente exercem um importante papel na produção de carvões ativados, sendo que o material precursor com maior teor de ácidos fúlvicos (lodo biológico proveniente de indústria têxtil) apresentou um melhor desenvolvimento de porosidade.

RECONHECIMENTO

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12073: Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo – MB 3410. Rio de Janeiro, 1991a.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12073: Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – Especificação – EB – 2133. Rio de Janeiro, 1991b.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. KULIKOWSKA, D.; GUSIATIN, Z. M.; BULKOWSKA, K.; KIERKLO, K. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil. *Chemosphere*, v. 136, p. 42 – 49, 2015.
7. MENDÉZ, A.; GASCO, 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.