



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES OBTIDOS POR
COMBUSTÃO E PIRÓLISE DE LODO RESIDUAL E
APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES TÊXTEIS**

ANDRESSA REGINA VASQUES

**FLORIANÓPOLIS
2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Andressa Regina Vasques

**CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES OBTIDOS POR
COMBUSTÃO E PIRÓLISE DE LODO RESIDUAL E
APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES TÊXTEIS**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza.

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Selene M. A. Guelli Ulson de Souza.

Coorientador: José Alexandre Borges Valle.

Florianópolis
2012

Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis

Por

Andressa Regina Vasques

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Orientador

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle
coorientador

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
coorientadora

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

Prof^a. Dr^a. Inês Maria Costa Brighente

Prof. Dr. Henry França Meier

Prof. Dr. Vitor Jorge Pais Vilar

Florianópolis, 14 de setembro de 2012

Dedico este trabalho à minha família, especialmente aos meus pais e avós, por sempre acreditarem na minha capacidade e nunca me deixarem desanimar. Pelo amor incondicional e certeza dessa vitória!

"Consulte não a seus medos, mas a suas esperanças e sonhos. Pense não sobre suas frustrações, mas sobre seu potencial não usado. Preocupe-se não com o que você tentou e falhou, mas com aquilo que ainda é possível a você fazer."

(Papa João XXIII)

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos e o meu reconhecimento a todos aqueles que acompanharam, incentivaram e participaram dessa conquista. Em especial, agradeço:

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o Doutorado.

Ao Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), ao Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos (LABSIN) e Laboratório de Química Têxtil da Universidade Regional de Blumenau (FURB) onde foram realizados a parte experimental e o tratamento dos dados deste trabalho.

Ao CNPq pela oportunidade concedida em realizar o trabalho em bolsa de estudos.

Aos Professores Antônio Augusto Ulson de Souza, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e José Alexandre Borges Valle, orientador e coorientadores desse trabalho, pelo apoio e valiosas contribuições ao desenvolvimento da tese.

Ao Professor Jürgen Andreas da Universidade Regional de Blumenau, pelo apoio e auxílio nas análises de titulação potenciométrica.

Ao Professor Dr. Vicente de Paulo Nicolau e ao Eng.º Edevaldo Brandílio Reinaldo, técnico responsável do Laboratório de Ciências térmicas - LabTermo da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo empréstimo do equipamento analisador de gases e acompanhamento da análise.

À Coteminas – Blumenau/SC pelo fornecimento do lodo residual e lodo biológico têxtil, dando segmento ao mestrado, originando este trabalho.

Aos colegas do LABMASSA, Heloísa Althoff, Maiara Sardá, Jonas Miguel Priebe, Ana Paula da Silva Faria, Natália Fontão, Renan Alves, Ricardo Rezende, pelo auxílio nas análises realizadas.

Ao colega Djonatam Francisco Rubik do programa de Mestrado em Química da Universidade Regional de Blumenau, o qual sempre

disposto em ajudar, direcionou algumas análises para que o trabalho fosse concluído.

Ao prestativo Dione Marciano Brugnera, que durante instalação da rede de gás do novo LABMASSA, ajudou a montar um sistema de saída de gás do reator de pirólise.

Aos meus fiéis amigos pela compreensão, paciência e infinita amizade. Vocês sabem o quanto foram importantes nessa caminhada!

RESUMO

A geração de lodos provenientes de estações de tratamento de efluentes industriais gera sérios passivos ambientais relacionados ao seu descarte em aterros industriais. Tendo em vista o reaproveitamento deste resíduo como um adsorvente no processo de tratamento de efluentes têxteis, neste trabalho, o lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes têxteis foi caracterizado, ativado termicamente por combustão parcial (gaseificação) ou pirólise a vácuo e, seu potencial na geração de combustível por biomassa gaseificada foi avaliada. Foi investigado também, o uso do adsorvente como suporte de biofilme no tratamento biológico utilizando um efluente sintético têxtil, visando à remoção de carga orgânica. Foi realizada a análise de gases oriundos do processo de combustão e pirólise a vácuo do lodo residual têxtil, bem como a obtenção de diferentes frações de piro óleo para posterior análise de FTIR e poder calorífico. As análises de infravermelho tanto do lodo têxtil quanto dos adsorventes obtidos por combustão e pirólise, identificaram grupos funcionais como ácidos carboxílicos, amidas, olefinas, alcanos, etc., os quais estão relacionados diretamente à composição do lodo proveniente da indústria têxtil. A análise elementar identificou uma porcentagem de carbono presente no lodo de aproximadamente 28%. Da análise de TGA foi possível verificar uma perda de massa ao final do processo de combustão de aproximadamente 56%. A energia de ativação média obtida para um fator de conversão de 90% foi de 128,33 kJ/mol. O poder calorífico inferior do lodo têxtil apresentou um valor de 11,4785 MJ/kg. O total de grupos ácidos e básicos obtidos por meio da análise de titulação potenciométrica foi de 3,4 mmol/g e 5,0 mmol/g, respectivamente para o adsorvente obtido por combustão e de 0,78 e 0,7 mmol/g, respectivamente para o adsorvente obtido por pirólise a vácuo. O pH_{ZPC} de ambos os adsorventes indicam uma superfície positiva dos adsorventes em estudo. Todos os resultados encontrados indicam a possibilidade do uso do lodo têxtil como biomassa combustível, principalmente em função da potencialidade energética verificada, além de ser importante quando ativado termicamente, tornando-se um adsorvente de grande potencial na remoção de cor e matéria orgânica, independente do processo térmico utilizado, alcançando uma remoção de até 99,5% de cor.

Palavras-chave: Lodo têxtil, Adsorvente, Remoção de Cor, Efluentes têxteis.

ABSTRACT

The generation of sludge from industrial wastewater treatment plants generates serious environmental liabilities related to disposal at landfills. Focusing the reuse of this waste as an adsorbent in the process of treating textile effluents, in this work, the sludge from the treatment plant of textile wastewater was characterized by thermally activated partial combustion (gasification) and vacuum pyrolysis. The potential of generating a biomass gasified fuel was evaluated. It was also investigated the use of biofilm support as adsorbent in the biological treatment using a synthetic textile wastewater aiming at removing organic load. Analysis was performed on gases from the combustion process and vacuum pyrolysis of textile residual sludge, and by obtaining different fractions of pyrolysis oil for subsequent analysis of FTIR and calorific value. Infrared analysis of both the adsorbents as textile sludge obtained by combustion and pyrolysis, identified functional groups including carboxylic acids, amides, olefins, alkanes, etc., which are directly related to the composition of the sludge from the textile industry. Elemental analysis identified a percentage of carbon present in the sludge of about 28%. TGA analysis was possible to observe a loss of mass by the end of combustion of approximately 56%. The average activation energy obtained for a conversion factor of 90% was 128.33 kJ/mol. The net calorific value of textile sludge showed a value of 11.4785 MJ/ kg. The total acidic and basic groups obtained by potentiometric titration analysis was 3.4 mmol/g and 5.0 mmol/g respectively for the adsorbent obtained by combustion and 0.78 and 0.70 mmol/g respectively for the adsorbent obtained by vacuum pyrolysis. The pHZPC of both adsorbents indicate a positive surface of the adsorbents studied. All results indicate the possibility of using the textile sludge as biomass fuel, primarily due to the potential energy found, besides being important when thermally activated, making it a great potential adsorbent for the removal of color and organic matter, regardless of heat process used, achieving a color removal of 99.5% .

keywords: Textile sludge, Adsorbent, Color Removal, Textile wastewater.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
1.1 Objetivo Geral	32
1.2 Objetivos Específicos	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 GERAÇÃO DE LODOS E SUA UTILIZAÇÃO COMO FONTE DE ENERGIA	35
2.2 ADSORVENTES OBTIDOS POR ATIVAÇÃO DE LODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	35
2.2.1 Combustão e pirólise do lodo do tratamento de efluentes	36
2.2.1.1 Produção do bio-óleo.....	37
2.3 ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE LODO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	39
2.3.1 Composição do lodo têxtil e caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	39
2.3.2 Análises TGA do lodo residual têxtil	41
2.3.3 Poder calorífico do lodo residual	42
2.4 ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES OBTIDOS POR COMBUSTÃO PARCIAL E PIRÓLISE A VÁCUO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	43
2.4.1 Titulação Potenciométrica	43
2.4.2 Poder calorífico das frações do bio-óleo	46
2.4.3 Análise de gases de combustão	48
2.5 APLICAÇÃO DE ADSORVENTES CARBONOSOS EM PÓ NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE EFLUENTES AQUOSOS.	50
2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA	53
2.6.1 Análise TGA	53
2.6.2 Titulação Potenciométrica	56
3 METODOLOGIA	59
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO RESIDUAL TÊXTIL	61

3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES OBTIDOS PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO PARCIAL E PIRÓLISE DO LODO RESIDUAL TÊXTIL	62
3.2.1	Titulação Potenciométrica.....	62
3.3	ANÁLISE DOS SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE COMBUSTÃO PARCIAL E PIRÓLISE A VÁCUO	63
3.3.1	Poder calorífico e análise FTIR dos gases condensáveis do processo de pirólise	63
3.3.2	Análise dos gases do processo de combustão parcial e análise dos gases não condensáveis do processo de pirólise	64
3.3.2.1	Aparato experimental utilizado para o processo de combustão parcial.....	65
3.3.2.2	Aparato experimental utilizado para o processo de pirólise a vácuo.....	66
3.4	APLICAÇÃO DO ADSORVENTE CARBONOSO EM PÓ OBTIDO POR COMBUSTÃO PARCIAL (GASEIFICAÇÃO) E PIRÓLISE A VÁCUO.....	68
3.4.1	Adaptação dos microrganismos	70
3.4.2	Alimentação dos reatores na fase adaptativa	70
3.4.3	Alimentação dos biorreatores com o efluente sintético.....	72
3.4.4	Análises MEV	75
4	RESULTADOS	77
4.1	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO LODO RESIDUAL TÊXTIL, ADSORVENTES E SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE PIRÓLISE	77
4.1.1	Análise química elementar do lodo residual têxtil	77
4.1.2	Análise TGA do lodo residual têxtil	78
4.1.2.1	Estudo cinético.....	82
4.1.3	Poder calorífico do lodo residual têxtil.....	85
4.1.4	Análise FTIR	85
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO PARCIAL E PIRÓLISE A VÁCUO	87
4.2.1	Análise química elementar dos adsorventes	87
4.2.2	Análise FTIR do bio-óleo.....	88
4.2.3	Poder calorífico do bio-óleo.....	92

4.2.4	Análise dos gases de queima	94
4.2.5	Titulação Potenciométrica dos adsorventes em estudo	98
4.3	APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES OBTIDOS POR COMBUSTÃO E PIRÓLISE A VÁCUO.....	104
4.3.1	Aplicação dos adsorventes em pó na remoção de corante reativo têxtil	104
4.3.2	Análise de microscopia eletrônica de varredura do adsorvente: verificação da formação do biofilme.....	107
4.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
	CONCLUSÕES	115
	SUGESTÕES	117
	REFERÊNCIAS	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 –	Poder Calorífico de alguns sólidos, líquidos e gases convencionais e não convencionais.....	47
Tabela 2 –	Componentes da solução do meio de cultura.....	71
Tabela 3 –	Composição e características do efluente sintético.....	71
Tabela 4 –	Análise química elementar comparativa (% em base seca).....	78
Tabela 5 –	Dados característicos dos processos de combustão e pirólise do lodo têxtil.....	80
Tabela 6 –	Energias de ativação para o processo de combustão e fatores de correlação linear para as conversões de 30 a 90% obtidas pelos métodos FWO e KAS.....	84
Tabela 7 –	Principais grupos funcionais observados através da análise de infravermelho.....	86
Tabela 8 –	Análise elementar comparativa dos adsorventes obtidos por combustão e pirólise a vácuo (% em base seca).....	87
Tabela 9 –	Dados de PCS e PCI das diferentes frações do bio-óleo.....	93
Tabela 10 –	Concentração dos gases liberados nos processos de combustão e pirólise a vácuo do lodo residual têxtil.....	96
Tabela 11 –	Parâmetros ajustados.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTGA (azul).....	41
Figura 2 - Fluxograma metodológico.....	60
Figura 3 - Titulador potenciométrico automático.....	62
Figura 4 - Diferentes frações do bio-óleo.....	64
Figura 5 - Equipamento analisador de gases.....	65
Figura 6 - Localização da sonda analisadora dos gases de combustão parcial (gaseificação).....	66
Figura 7 – Representação esquemática da montagem do sistema de coleta do bio-óleo e análise dos gases não condensados ao final do processo (a) e reator utilizado no processo térmico de pirólise do lodo (b).....	67
Figura 8 - Biorreatores (a) lodo biológico + adsorvente, (b) lodo biológico.....	69
Figura 9 - Desenho esquemático do reator biológico e dados de projeto.....	69
Figura 10 - Fluxograma de alimentação dos reatores biológicos. (a) Reator utilizando adsorvente obtido por combustão parcial; (b) Reator utilizando adsorvente obtido por pirólise a vácuo.....	74
Figura 11 - Curvas TGA e DTGA para combustão do lodo residual têxtil a 20 °C/min.....	78
Figura 12 - Curvas TGA e DTGA para a pirólise de lodo residual têxtil a 20 °C/min.....	79
Figura 13 - Curvas de perda de massa (TGA) para a combustão do lodo têxtil em três taxas de aquecimento distintas (5 °C/min; 10 °C/min e 20 °C/min).....	81
Figura 14 - Curvas TGA e DTGA para diferentes taxas de aquecimento obtidas por combustão do lodo têxtil, a) 5 °C/min; b) 10 °C/min e c) 20 °C/min.....	82
Figura 15 - Curvas de conversão do lodo residual têxtil em função da temperatura.....	83
Figura 16 - Ajuste isoconversional para variação do fator de conversão na faixa de 30 a 90%. (a) Método FWO e (b) Método KAS.....	83

Figura 17 - Espectros de Infravermelho (FTIR) para o lodo têxtil residual sem tratamento térmico, lodo com tratamento térmico por combustão e com tratamento térmico pirólise a vácuo.....	86
Figura 18 – Espectros da análise FTIR para a) primeira fração do bio-óleo, b) segunda fração do bio-óleo, c) terceira fração do bio-óleo, d) quarta fração do bio-óleo.....	91
Figura 19 - Dados experimentais e curvas do modelo da titulação potenciométrica dos adsorventes obtidos por combustão parcial (a) e pirólise a vácuo (b) e, função de distribuição de afinidade para íons hidrogênio *(F).....	99
Figura 20 - Distribuição comparativa do total de grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos adsorventes.....	101
Figura 21 - Indicação do ponto de carga zero (pH_{zpc}) para os adsorventes em estudo.....	103
Figura 22 - pH dos adsorventes ($pH_{ads.}$) carbonoso (C) e pirolisado (P) e seus pontos de carga zero (pH_{zpc}).....	104
Figura 23 – Curvas de comportamento cinético de degradação e adsorção do corante reativo em estudo obtidas para os efluentes tratados nos reatores com e sem adsorvente (somente biológico) obtido por combustão e para os efluentes tratados nos reatores com e sem adsorvente (somente biológico) obtido por pirólise a vácuo.....	105
Figura 24 – Curvas de comportamento cinético de remoção de COD (a) efluente tratado no reator contendo lodo biológico + adsorvente obtido por pirólise, (b) efluente tratado no reator contendo somente lodo biológico.....	106
Figura 25 - Efluente tratado final (a) reator biológico, (b) reator biológico + adsorvente obtido por pirólise a vácuo.....	107
Figura 26 - Efluente tratado final (a) reator biológico, (b) reator biológico + adsorvente obtido por combustão.....	107
Figura 27 - Microscopias de superfície do adsorvente obtido por combustão utilizado no tratamento biológico (a) ampliação de 3.000x, (b) ampliação de 4.000x, (c) ampliação de 5.000x, (d) ampliação de 9.000x.....	108
Figura 28 - Microscopias de superfície do adsorvente pirolisado utilizado no tratamento biológico (a) ampliação de 5.000x, (b) ampliação de 10.000x, (c) ampliação de 10.000x.....	109

Figura 29 - Microscopia do adsorvente obtido por combustão (a) (ampliação de 4.000x) e microscopia do adsorvente obtido por pirólise a vácuo (b) (ampliação de 5.000x).....	110
Figura 30 - Microscopia de superfície de material PVC colonizado – ampliação 4000 vezes.....	110
Figura 31 - Microscopias de superfície do adsorvente obtido por combustão colonizado - ampliação de 2500x.....	111
Figura 32 - Micrografias da superfície do adsorvente antes (a) e após o tratamento biológico (b) para o adsorvente obtido por combustão.....	112
Figura 33 - Micrografias da superfície do adsorvente antes (a) e após o tratamento biológico (b) para o adsorvente obtido por pirólise a vácuo.....	112

SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial;
C_a	Concentração de ácido adicionado na titulação potenciométrica (M);
C_b	Concentração de base adicionada na titulação potenciométrica (M);
$[Cl]^-$	Concentração de íons de cloro adicionada (mol/L);
E	Energia de ativação (kJ/mol);
$f(\alpha)$	Modelo da reação;
$[H]^+$	Concentração de íons hidrogênio (mol/L);
$k(T)$	Constante da taxa;
K'_H	Valor médio da distribuição de afinidade para os íons hidrogênio;
$K_{i,H}^{int}$	Constante de equilíbrio intrínseca para os íons hidrogênio para cada sítio de ligação i ;
m	Massa de adsorvente (g);
m_H	Largura do pico na distribuição Sips (medida da heterogeneidade global, em que se inclui heterogeneidade química e repulsões eletrostáticas de grupos i);
$[Na^+]$	Concentração de íons de Sódio adicionada (mol/L);
$[OH^-]$	Concentração de íons hidróxido (mol/L);
$p(x)$	Integral de temperatura;
Q_H	Carga de uma superfície ácida.
$Q_{max,i}$	Carga total dos grupos ligantes i (carboxílicos – $i=1$; hidroxílicos – $i=2$);
R	Constante dos gases ideais (J/(mol.K));
T	Temperatura (K);
t	Tempo (min);
$T_{máx}$	Temperatura característica (°C);
$V_{máx}$	Taxa de perda de massa máxima para cada fração ($10^{-3} s^{-1}$);
V_T	É o volume total da dissolução em cada instante (L);

V_a	Volume de ácido e base adicionados (L);
V_b	Volume de base adicionados (L);
$\theta_{T,H}$	Fração total de sítios protonados;
α	Fração de perda de massa ou fator de conversão;
β	Taxa de aquecimento (°C/min);

ABREVIATURAS

ATD	Análise Térmica Diferencial
TGA	Análise Termogravimétrica
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CI	Carbono Inorgânico (mg/L)
COD	Carbono Orgânico Dissolvido (mg/L)
COT	Carbono Orgânico Total (mg/L)
DTGA	Derivada da Análise Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia por Absorção no Infravermelho
FWO	Método da Integral Isoconversional sugerido por Flynn-Wall-Ozawa.
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
KAS	Método da Integral Isoconversional sugerido por Kissinger-Akahira-Sunose
LAB	Sistema Convencional de Lodos Ativados
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LSRE	Laboratório de Separação e Engenharia de Reação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
PACT®	Powered Activated Carbon Treatment
PBDES	Difenis Éteres Polibromatos
PCBs	Bifenilas Policloradas
PCI	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
PCS	Poder calorífico superior (MJ/kg)

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas nos tratamentos de águas residuárias é a geração de lodo, devido à grande quantidade disponível e problemas relacionados à sua disposição final (BRAILE e CAVALCANTI, 1979). O gerenciamento ambiental do lodo é uma questão complicada, pois sua disposição em aterros pode acumular metais pesados nos solos.

A incineração diminui o volume do lodo, concentra metais, além de ser uma maneira de recuperar a energia da sua matéria orgânica (CABALLERO *et al.*, 1997; WERTHER e OGADA, 1999). A aplicação de resíduos sólidos como combustível está intimamente ligada às suas características físicas e químicas e ao seu comportamento frente a condições de combustão e pirólise (ZHENG e KOZIN´SKI, 2000).

O processo de conversão térmica do lodo de esgoto requer controle exaustivo de emissões gasosas e sua composição deve ser determinada antes da aplicação industrial, a qual pode ser feita por espectrometria de massa, como análise técnica do gás, junto com uma análise termogravimétrica (CALVO *et al.*, 2004).

Além de produzir energia, a biomassa após a combustão, pode ser utilizada como adsorvente. O adsorvente carbonoso em pó no processo de tratamento biológico age como um “tampão” contra os efeitos dos compostos orgânicos tóxicos no efluente. Em tal sistema, o tratamento biológico e adsorção com carvão ativado são combinados em uma única etapa sinérgica de tratamento. O resultado é um sistema que oferece redução significativa de custo comparado às opções de tratamento com lodo ativado e tratamento com carbono ativado granular (COSTA *et al.*, 2003).

As contribuições deste trabalho foram a caracterização e avaliação do potencial do uso de biomassa (lodo) oriundo de uma estação de tratamento de efluentes têxteis como fonte alternativa de combustível na geração de energia, assim como a avaliação do uso do adsorvente obtido após ativação térmica e química como suporte no crescimento de biofilmes. O presente estudo é uma extensão de trabalhos anteriores que geraram o depósito da patente nº 017070001291/2007.

O lodo foi caracterizado química e fisicamente por análise elementar, espectroscopia por absorção no infravermelho (FTIR) e

titulação potenciométrica do adsorvente obtido por combustão e pirólise a vácuo. Também foi caracterizado termicamente, por meio do estudo do comportamento térmico, frente à combustão e pirólise, por análise termogravimétrica (TGA).

Foram também analisados gases oriundos dos processos de combustão e pirólise do lodo residual têxtil, bem como a separação das diferentes frações do bio-óleo, para posterior análise de PCS (Poder Calorífico Superior), PCI (Poder calorífico inferior) e análise FTIR. Os resultados obtidos nesta etapa de caracterização da emissão de gases e rendimento térmico do processo de combustão e pirólise são úteis para a obtenção e determinação da viabilidade do emprego do lodo como combustível e obtenção de novos adsorventes.

Os resultados apresentados são de grande relevância para a tecnologia de obtenção de novos materiais adsorventes carbonosos, a partir da combustão e pirólise de rejeitos sólidos de processos industriais e consequente uso dos subprodutos gerados no processo de pirólise como forma de combustível.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar termicamente o lodo de efluente têxtil, bem como avaliar o uso do adsorvente em pó obtido por combustão e pirólise a vácuo no processo biológico de tratamento de efluentes, além de caracterizar o bio-óleo obtido no processo de pirólise do lodo residual têxtil e obter as concentrações de contaminantes presentes nos gases liberados nos processos de queima deste lodo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Caracterizar o lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil, mediante análise elementar (CHNS), análise térmica (PCS, PCI e TGA/DTGA), análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), identificando os compostos presentes no lodo, além de verificar se o lodo possui potencial energético, podendo ser utilizado como combustível alternativo;

- estudar o comportamento térmico do lodo utilizando as técnicas termo analíticas (TGA/DTGA) quantificando a perda de massa do material com o aumento de temperatura;
- determinar os parâmetros cinéticos a partir das curvas TGA/DTGA, utilizando o Método de Flynn-Wall-Ozawa e o Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) para a degradação térmica do lodo residual têxtil por combustão, visando identificar as frações correspondentes às diferentes reações de oxidação de compostos presentes no lodo residual têxtil;
- quantificar os grupos funcionais de superfície (grupos ácidos e básicos) do adsorvente obtido por combustão e pirólise a vácuo e posterior ativação química, por meio de titulação potenciométrica, realizando o ajuste do modelo contínuo, apresentado na literatura, aos dados experimentais visando qualificar e quantificar os grupos funcionais de superfície dos adsorventes;
- quantificar a degradação/adsorção dos corantes reativos utilizando adsorventes em pó no interior de um reator biológico, alimentado com efluente sintético, visando simular o tratamento de efluentes da indústria têxtil, verificando a eficiência na remoção de cor do sistema de tratamento;
- obter diferentes frações de bio-óleo, a partir do processo de pirólise do lodo residual têxtil, e posterior caracterização por meio da análise do poder calorífico e análise FTIR, verificando o potencial do bio-óleo como possível combustível alternativo;
- analisar os principais poluentes atmosféricos liberados (CO, CO₂, NO, NO_x, SO₂) no processo de combustão e pirólise a vácuo do lodo residual têxtil, comparando os dados com limites de emissão encontrados na literatura;
- avaliar o processo de adsorção com adsorvente em pó por meio de análises de COT (Carbono Orgânico Total) e COD (Carbono Orgânico Dissolvido) e definir parâmetros de processo;
- realização de análises no MEV para acompanhamento dos microrganismos pertencentes à biota formada sobre os adsorventes, utilizados como suporte para o crescimento de biofilme.

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo II está apresentada uma revisão bibliográfica sobre o estado da arte no contexto do tema da pesquisa, no Capítulo III é descrita a metodologia

empregada para o trabalho, no Capítulo IV são apresentados os resultados e discussão dos resultados, no Capítulo V são apresentadas as conclusões e em seguida, as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o assunto abordado, verificando as principais técnicas de caracterização de adsorventes carbonosos, bem como a análise dos produtos gerados nos processos de combustão e pirólise a vácuo e a aplicação dos adsorventes obtidos na remoção de contaminantes do tratamento de efluentes têxteis.

2.1 GERAÇÃO DE LODOS E SUA UTILIZAÇÃO COMO FONTE DE ENERGIA

A quantidade de lodo gerado em estações de tratamento constitui em um grave problema ambiental, no contexto de tratamento de efluentes líquidos industriais. A disposição final do lodo é problemática e pode representar até 60% dos custos operacionais de uma unidade de tratamento de efluentes (MAZZER e CAVALCANTI, 2004; INGUANZO *et al.*, 2002).

Para Zheng e Kozin'ski (2000), em condições favoráveis, a biomassa pode contribuir de maneira significativa na produção de energia elétrica e térmica. Os processos de conversão térmica tais como combustão e pirólise oferecem alternativas interessantes para a estabilização e eliminação destes resíduos. A pirólise oferece a possibilidade de reaproveitamento de um líquido que pode ser eventualmente usado como uma fonte de combustível e de produtos químicos, além de concentrar metais pesados ao final do processo, excetuando-se o mercúrio e o cádmio. Este processo térmico de aquecimento ocorre em atmosfera inerte, o qual conduz a produção de carbono, piche e gases (CABALLERO *et al.*, 1997; CONESA *et al.*, 1997; MENÉNDEZ *et al.*, 2004).

2.2 ADSORVENTES OBTIDOS POR ATIVAÇÃO DE LODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os adsorventes carbonosos são obtidos através de duas etapas básicas, a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. A pirólise consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte e a temperaturas superiores a 300 °C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes

voláteis e gases leves (monóxido de carbono, hidrogênio, gás carbônico e metano), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece sua posterior ativação. Os parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento do produto pirolisado são a taxa de aquecimento, a temperatura final e a natureza da matéria-prima (RAMOS *et al.*, 2009).

A ativação é o processo subsequente à pirólise, consistindo em submeter o material pirolisado a uma reação secundária, aumentando assim sua porosidade. É a etapa fundamental na qual é promovido o aumento da porosidade do carvão. No processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) é realizado de acordo com a intenção de utilização para uma dada aplicação específica (RAMOS *et al.*, 2009). Há dois tipos de processo de ativação utilizados: a ativação química e a ativação física.

2.2.1 Combustão e pirólise do lodo do tratamento de efluentes

A combustão de lodo de tratamento de efluentes combina um número de vantagens que não são encontrados em outros métodos de disposição do lodo. Essas vantagens incluem uma grande redução de volume de lodo bem como a destruição térmica de compostos tóxicos e patogênicos. Esse método, além disso, permite o aproveitamento energético da queima na forma de combustível. Entretanto o processo de combustão pode ter algumas desvantagens como a emissão de NOx (óxidos de nitrogênio), devido ao alto conteúdo de nitrogênio no lodo; de elementos traços como dioxinas e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (CONESA *et al.*, 2008; FOLGUERAS *et al.*, 2003; MEIRE *et al.*, 2007).

O processo de combustão é caracterizado por uma reação exotérmica muito rápida entre combustível e oxidante, acompanhada por liberação de calor. Em geral, os elementos químicos nos combustíveis responsáveis pela liberação de calor são: carbono, hidrogênio e enxofre. O termo combustão completa é usado para descrever a reação ideal de combustão, quando todo carbono no combustível é oxidado para dióxido de carbono (CO₂), todo hidrogênio para água (H₂O) e todo enxofre para dióxido de enxofre (SO₂). Essas substâncias (CO₂, H₂O, SO₂ e CO) compreendem os “gases residuais” da combustão (CARVALHO e MCQUAY, 2007).

A pirólise, por sua vez, é um processo de tratamento térmico em que o lodo (ou biomassa) é volatilizado sob-baixa pressão na temperatura de 350-500 °C na ausência completa de oxigênio. Neste processo, o lodo é convertido em carvão, óleos de pirólise, vapor d'água e gases combustíveis. Parte dos sólidos e/ou produtos gasosos do processo de pirólise podem ser incinerados e usados como energia para aquecimento no próprio processo de pirólise. Dependendo do equipamento utilizado e das condições de operação aplicada, existem várias modificações desse processo.

A pirólise do lodo de esgoto tem algumas vantagens em relação à combustão incompleta. Uma vantagem é que a conversão dos gases combustíveis em energia elétrica pode ser alcançada de forma mais eficiente. Além disso, os gases podem ser utilizados como base na produção de produtos químicos ou como combustível (MENENDÉZ *et al.*, 2004, RULKENS, 2008; FONTS *et al.*, 2012).

A pirólise de lodo de esgoto em atmosfera livre de oxigênio e em baixa temperatura (comparado com a pirólise para a produção de adsorventes carbonosos) para produção de óleos combustíveis tem sido uma alternativa de utilização e minimização desse resíduo. Como a decomposição térmica ocorre em baixas temperaturas, há a recuperação de um combustível líquido com pequena emissão de poluentes tais como o N₂O (óxido nitroso) e o SO (óxido de enxofre), como também baixo custo de operação, quando comparado com o processo de incineração (MAHER e BRESSLER, 2007; SHEN e ZHANG, 2004, FONTS *et al.*, 2012).

O lodo de esgoto doméstico geralmente possui 18% de lipídios, destes 7% são triglicerídeos, também constituídos por ácidos carboxílicos de cadeia longa e hidrocarbonetos (BOOCOOCK *et al.*, 1992). As gorduras e óleos podem ser pirolisados para a produção de combustíveis líquidos (bio-óleo) ricos em hidrocarbonetos e com potencial para substituir os derivados de petróleo (MAHER e BRESSLER, 2007; RULKENS, 2008).

2.2.1.1 Produção do bio-óleo

Para Fonts *et al.* (2012), dependendo das condições operacionais, a pirólise pode ser direcionada a obter principalmente carvão, líquido ou gás. O produto líquido obtido neste processo, por meio dos vapores condensáveis, é o líquido pirolenhoso, também chamado de bio-óleo,

óleo de pirólise ou piro-óleo, o qual pode ser aplicado como combustível e também, como fonte de vários produtos químicos. Um valor típico de poder calorífico do líquido de pirólise de biomassa é em torno de 17 MJ/kg dos quais 40-45% é representado por combustíveis à base de hidrocarbonetos.

Duas das principais diferenças químicas entre óleo de pirólise de biomassa e combustíveis a base de hidrocarbonetos são a água e o conteúdo de oxigênio. O conteúdo de água no bio-óleo varia numa ampla faixa (de 15 a 30%) dependendo da matéria-prima e das condições do processo. Conteúdo de água alto reflete em baixo valor de poder calorífico, mas por outro lado, diminui a viscosidade, a qual beneficia a aplicação do bio-óleo como combustível. O conteúdo de oxigênio presente no bio-óleo varia de 45-50% dependendo, principalmente, do conteúdo de água. O conteúdo de oxigênio está presente na maioria dos trezentos componentes que têm sido identificados nos óleos.

Este alto conteúdo de oxigênio reduz a densidade energética e provoca imiscibilidade com os combustíveis a base de hidrocarbonetos. Ele também aumenta o armazenamento de líquido e a instabilidade térmica devido ao conteúdo de oxigênio reativo presente nos compostos orgânicos do óleo pirolenhoso. Esta instabilidade é também chamada de envelhecimento, no qual é uma propriedade indesejável. Estes componentes reativos podem interagir com um grande número de moléculas e causar mudanças nas propriedades físicas, como o aumento na quantidade de água, viscosidade e separação de fases.

Muitos dos sistemas de condensação dos gases de pirólise, usados para obtenção do bio-óleo, são formados por condensadores em séries seguidos por uma coluna empacotada com algodão ou seguida de um precipitador eletrostático. A temperatura do banho de refrigeração usado nos condensadores varia de -30 °C a 0 °C (Fonts *et al.*, 2012).

Visando reduzir o conteúdo de água do bio-óleo obtido por meio da condensação dos gases eliminados no processo de pirólise de lodo de esgoto, Gil-Lalaguna *et al.* (2010), utilizaram um sistema de condensação seletivo on-line equipado com um purificador e um precipitador eletrostático. O líquido coletado no precipitador eletrostático como o novo sistema de recuperação de líquido mostrou baixo conteúdo de água (13-30%) do que o líquido coletado com um sistema convencional de condensadores com gelo (48%).

2.3 ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE LODO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

2.3.1 Composição do lodo têxtil e caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção e usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). A radiação infravermelha provoca vibração de átomos ou grupos de átomos num composto; estas vibrações podem ter amplitudes e velocidades diferentes.

As energias das vibrações são quantizadas, ou seja, existem determinadas quantidades de energia que fazem os grupos vibrar. O espectro obtido no infravermelho fornece um agregado muito rico de bandas de absorção. A análise das bandas características de determinados grupos funcionais de uma molécula fornece, através de um simples exame do espectro e consulta a tabelas de dados, um conjunto valioso de informações sobre a estrutura da molécula (BARBETTA e MAGINI, 2006). Então, por meio da análise FTIR é possível identificar grupos de componentes presentes no lodo residual têxtil.

Para avaliar as opções para recuperação de energia a partir de lodos de efluentes e obtenção de novos adsorventes, é necessário conhecer a composição do lodo. Essa composição grosseiramente é caracterizada por seis grupos de componentes: (1) compostos orgânicos atóxicos (cerca de 60% em base seca), sendo grande parte de origem biológica; (2) componentes que contém nitrogênio e fósforo; (3) poluentes orgânicos e inorgânicos tóxicos, compreendendo: (a) metais pesados, como zinco (Zn), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), e arsênio (As) (as concentrações variam de 1.000 ppm a 1 ppm) e (b) compostos orgânicos como bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPAs), dioxinas, furanos (BARAN *et al.*, 2003), pesticidas, linear-alkil-sulfonatos, nonilfenóis, os difenis éteres polibromatos (PBDES), conhecidos como retardantes de chama, etc.; (4) patógenos e outros poluentes microbiológicos; (5) compostos inorgânicos, como os silicatos, aluminatos e compostos contendo cálcio e magnésio; e, (6)

água, variando entre uma pequena percentagem até 95% (RULKENS, 2008).

O lodo de esgoto é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, que é uma matriz para as toxinas que podem ser usadas como base para a avaliação do grau de poluição ambiental, caracterizada por substâncias nocivas que frequentemente ocorrem em concentrações muito elevadas. Isso pode limitar o uso de lodo de esgoto como fertilizante (BARAN *et al.*, 2003, ZENG *et al.*, 2010).

Para Fonts *et al.* (2012), o lodo de esgoto é uma mistura heterogênea complexa de microrganismos, orgânicos não degradáveis, papel, resíduos de plantas, óleos, material fecal, materiais inorgânicos e misturas. Muitas pesquisas mostram por meio de análise FTIR, a composição química dos lodos de esgoto. Os espectros de vários lodos de esgoto mostram os mesmos grupos funcionais, mas com diferença na proporção destes grupos presentes. Por esta razão, o poder calorífico das amostras de lodo de esgoto pode variar entre 8,5 a 17 MJ/kg.

A biomassa de lodo ativado é conhecida como uma rica massa orgânica composta de microrganismos (bactérias, algas e protozoários) e inorgânicos. A composição bioquímica desta massa orgânica são proteínas, lipídeos, polissacarídeos extracelulares, ácidos nucleicos, composição da parede celular e outros componentes celulares dos microrganismos (GULNAZ *et al.*, 2006).

Gulnaz *et al.* (2006) analisaram o lodo seco de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil por espectrofotometria infravermelho e identificaram alguns compostos presentes no lodo, como: compostos poliméricos, ácidos carboxílico, proteínas, fenóis, grupos fosfatos e sulfurosos, polissacarídeos, entre outros. O resultado mostrou que a biomassa de lodo ativado seco foi caracterizada por bandas de proteínas, lipídeos, compostos poliméricos e grupos de ácido carboxílico, os quais são capazes de reagir com os grupos funcionais das moléculas dos corantes em soluções aquosas. Por ser proveniente de algumas etapas do processamento (principalmente a que envolve tingimento), é de se supor que estejam presentes no lodo, substâncias tão diversas quanto soda, corantes, água oxigenada, gomas, resíduos de algodão, hipoclorito, sais ácidos, polímeros e outros.

2.3.2 Análises TGA do lodo residual têxtil

Os processos de conversão térmica tais como combustão e pirólise oferecem alternativas interessantes para a estabilização e eliminação de resíduos sólidos. O processo de pirólise ocorre em atmosfera de aquecimento inerte o qual conduz a produção de carbono, piche e gases (CABALLERO *et al.*, 1997; CONESA *et al.*, 1997; FONT *et al.*, 2001; MENÉNDEZ *et al.*, 2004).

O conhecimento dos possíveis eventos térmicos que ocorrem nestas condições é importante devido, principalmente, ao controle do processo visando obter produtos aceitáveis e reutilizáveis na geração de energia. As análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TGA) são necessárias para a caracterização do sistema em estudo.

A ATD é uma técnica na qual uma amostra e um material de referência são submetidos a uma mesma programação de aquecimento monitorada por sensores de temperatura, geralmente termopares. A amostra referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra.

Tipicamente curvas TGA e sua derivada (DTGA) são apresentadas como na Figura 1.

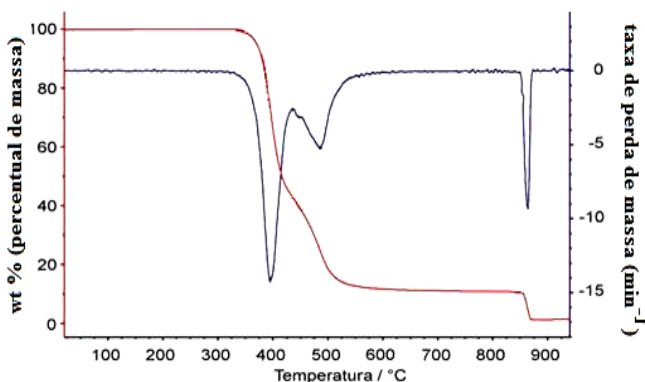


Figura 1 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTGA (azul).
Fonte: Adaptada de Rodrigues e Marchetto, 2010.

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos.

Além do comportamento da perda de massa com o tempo, análise TGA permite identificar qualitativamente os gases envolvidos durante todo o processo térmico de acordo com os picos obtidos pela DTGA.

2.3.3 Poder calorífico do lodo residual

A energia liberada no processo de combustão normalmente é quantificada pelo poder calorífico de um combustível, o qual é definido como a quantidade de calor desprendido pela combustão completa de uma unidade de massa ou volume do combustível, (kcal/kg) ou (kcal/m³), respectivamente, nas condições normais de temperatura e pressão. Quando a quantidade de calor é medida com os produtos de combustão na fase gasosa, denomina-se de poder calorífico inferior. Caso a água dos produtos de combustão for considerada na fase líquida, ou seja, com os produtos de combustão à temperatura ambiente, o calor liberado é denominado de poder calorífico superior. A diferença entre os dois valores é a entalpia de vaporização da água, tanto a que é formada na combustão como a que está presente no combustível como umidade. O cálculo de PCS (Poder Calorífico Superior) e PCI (Poder Calorífico Inferior) caracteriza o poder calorífico do combustível (DE SENA, 2005).

Thipkhunthod *et al.* (2006) pirolisaram amostras de lodos provindos de plantas de estações de tratamento industriais e de hospitais na temperatura de 800 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio. Inicialmente os lodos foram caracterizados quanto ao poder calorífico e os valores típicos encontrados variaram na faixa de 2,6 a 16,3 MJ/kg.

Para Fonts *et al.* (2012) o valor do poder calorífico de lodos de esgoto é afetado pelo tipo de amostra e é alto quando o conteúdo de umidade e o conteúdo de cinzas é baixo e também quando a matéria orgânica não tem sido digerida. Por esta razão, o alto valor de poder calorífico de lodo seco e digerido pode chegar à faixa de 8,5 a 17 MJ/kg e, quando amostras de lodo não são digeridas, o poder calorífico pode

chegar a um valor considerável de até 23 MJ/kg. A origem do lodo de esgoto pode ter também um importante efeito no valor do poder calorífico. Lodos obtidos da purificação de águas de certas indústrias, tais como a de alimentos e petroquímicas, tem significativamente alto valor de poder calorífico do que lodos obtidos de plantas de tratamentos de esgoto urbano. A proporção relativa de constituintes tais como extrativos e umidade, podem afetar fortemente as características do bi-óleo obtido.

Borges *et al.* (2008) analisaram amostras de lodos provenientes de sistemas de tratamento de efluentes visando seu uso como combustível na geração de energia. O lodo têxtil analisado apresentou o PCS de 17,0 MJ/kg e o PCI de 15,4 MJ/kg e, segundo os autores, esses valores de poder calorífico são um indicativo da sua aplicabilidade como biomassa combustível na geração de energia.

2.4 ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES OBTIDOS POR COMBUSTÃO PARCIAL E PIRÓLISE A VÁCUO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE PIRÓLISE.

2.4.1 Titulação Potenciométrica

O conceito de grupos orgânicos funcionais de superfície foi desenvolvido por Boehm (1966) e Donnet (1968). Estes pesquisadores comprovam a existência de diferentes tipos de grupos funcionais de superfície, determinados em experimentos de titulação. Mais recentemente, o estudos de grupos de superfície também tem sido encontrado por métodos espectroscópicos como espectroscopia por absorção no infravermelho (FTIR) (ZHANG *et al.*, 2011; AL-QODAH e SHAWABKAH, 2009; SCHETTINO JR., 2007), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) (SCHETTINO JR., 2007; AL-QODAH e SHAWABKAH, 2009) e espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido (RMN) (SCHETTINO JR., 2007).

A capacidade de adsorção de carvão ativado é determinada, não somente pela área total de superfície, mas também pela sua estrutura porosa interna e a presença de grupos funcionais na superfície do poro. A superfície do carvão tem um tamanho de poro que determina sua capacidade de adsorção, uma estrutura química que induz sua interação

com adsorbatos polares ou não polares, e sítios ativos que determinam o tipo de reações químicas com outras moléculas. Nesse caso, o carvão ativado com tamanho de poros grandes não é capaz de reter moléculas de adsorbato pequenas.

A carga elétrica dos grupos de superfície pode também dificultar ou facilitar a adsorção das moléculas na superfície do carvão. Se o adsorbato tem a mesma carga elétrica da superfície do carbono, ocorrerá a repulsão, inibindo o processo de adsorção. Entretanto, a adsorção de tais moléculas será facilitada se elas e a superfície do carbono tiverem cargas opostas (VASQUES *et al.*, 2009, NETPRADIT *et al.*, 2004; HMEDNA *et al.*, 2000). Então, o comportamento da adsorção no carvão ativado não pode ser interpretado baseado somente na sua área superficial. Carvões podem ter áreas superficiais iguais e diferentes características de adsorção, quando são preparados por diferentes métodos de ativação.

Como resultado, para um material carbonoso se tornar efetivo, ele deve ter uma grande área superficial e deve ter o tamanho dos poros adequado para interceptar as espécies-alvo e uma carga de superfície oposta a do adsorbato.

Uma vez que as propriedades da superfície dos carvões ativados granulares são uma função do precursor e das condições de pirólise e ativação, é essencial para caracterizá-las com respeito ao número e tipo de grupos químicos de superfície, a polaridade da superfície, distribuição de tamanho dos poros e a área superficial total (HMEDNA *et al.*, 2000).

A química de superfície de materiais carbonosos fornece informações importantes para o uso do material adsorvente, catalisadores ou suportes de substâncias cataliticamente ativas.

Para determinar os grupos de superfície dos materiais carbonosos, vários métodos têm sido usados. O mais conhecido e mais simples é a neutralização seletiva de grupos de superfície por uma solução alcalina com NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ou por uma solução ácida de HCl . De acordo com este método, os grupos de superfície são classificados dentro de vários tipos discretos de natureza ácida (carboxílico, lactônicos, fenólicos, carbonílicos) e natureza básica (pirona, cromeno) dependendo da sua habilidade em adicionar ou eliminar prótons (PUZIY *et al.*, 2004).

Para Gorgulho *et al.* (2008), as propriedades de superfície ácida e básica de carvões ativados fazem deste material um adsorvente efetivo na remoção de poluentes de ambas as fases, líquida e gasosa, assim, é um material com potencial para ser um catalisador ou para ser usado em sistemas como suporte catalítico para uma variedade de reações. Estas aplicações são fortemente influenciadas por heteroátomos da superfície do carvão, particularmente o oxigênio. Então, a descrição analítica dos grupos funcionais de superfície do carvão são indispensáveis para o desenvolvimento de futuras aplicações destes materiais.

A partir de dados de titulação potenciométrica, é possível fazer uma determinação quantitativa e qualitativa do número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Uma variedade de técnicas experimentais tem sido usada para caracterizar estes grupos funcionais e cada uma delas apresenta suas vantagens e desvantagens. A titulação potenciométrica pode ser usada em combinação com um tratamento não linear de dados experimentais para o estudo das propriedades ácido-base de materiais carbonosos.

Para este trabalho, a análise de titulação potenciométrica torna-se importante, pois fornece a concentração total de grupos ácidos e básicos presentes na superfície do adsorvente. Com esses dados é possível verificar a maior ou menor tendência das moléculas de corante serem atraídas pelo adsorvente. Isso é fortemente influenciado pelo caráter ácido ou básico do adsorvente conforme já discutido por Vasques *et al.*, (2009).

Estudos têm mostrado que a superfície de materiais carbonosos contêm grupos funcionais formados por ligações químicas de átomos de carbono com heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre). Dentre os grupos presentes mais importantes destacam-se aqueles que apresentam oxigênio como os grupos: carboxil, carbonil, grupos OH de fenólicos e grupos lactônicos (GORGULHO *et al.*, 2008; PAGNANELLI *et al.*, 2004; PUZIY *et al.*, 2002; PUZIY *et al.*, 2004; CONTESCU *et al.*, 1997). O caráter ácido e básico dos materiais carbonosos dependem da concentração destes grupos na sua superfície.

Como esperado, segundo Gorgulho *et al.* (2008), os grupos de superfície do carvão ativado possuem forças ácidas correspondendo aos ácidos orgânicos com estruturas similares. A força ácida de vários ácidos pode ser referida para avaliar o comportamento ácido-básico dos grupos funcionais da superfície do carvão ativado.

Ácidos carboxílicos geralmente tem um pK_a entre 2,0 e 5,0. Lactonas e ésteres cíclicos tendem a hidrolisar-se na presença de ácidos e bases. A constante de dissociação ácida depende do tamanho do anel. Por exemplo, a fenoltaleína tem pK_a de aproximadamente 8,5 e a butirólactona tem um pK_a de aproximadamente 5,85. Fenóis como o fenol, resorcinol e aminofenol tem pK_a 's acima de 9,0. No trabalho desenvolvido por Gorgulho *et al.* (2008), os dados foram ajustados assumindo a presença de três grupos funcionais existentes em ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis. Dois métodos de caracterização de grupos ácidos de superfície de diferentes carvões ativados foram estudados. Os métodos utilizados foram titulação potenciométrica e dessorção em temperatura programada. Para o carvão ativado oxidado com HNO_3 o total de sítios ácidos encontrados utilizando titulação potenciométrica foi de $0,46 \pm 0,03$ mmol/g. Foram identificados em algumas amostras de carvão ativado, valores de pK_a 's abaixo de 5,0 indicando a presença de ácidos carboxílicos e de pK_a 's acima de 10,0, característico da presença de grupos fenólicos.

Puziy *et al.*, 2004 também estudaram as características ácido-base de adsorventes carbonosos determinadas por titulação potenciométrica. Um dos carvões foi tratado também com HNO_3 e três tipos de compostos com grupos ácidos foram identificados como ácido carboxílico, lactona e fenóis). Foram encontrados valores de pK_a que variaram de 2,97 a 10,51.

Segundo Martín-Lara (2008), em geral, um valor de pK_a entre 3-5 pode corresponder ao grupo carboxílico. Valores próximos ao limite inferior, correspondem ao grupo carboxílico unido a um grupo aromático e valores próximos ao limite superior ao grupo carboxílico unido a uma cadeia alifática. A proximidade de outro grupo carboxílico, poderia ser responsável por uma elevada ionização e, portanto, de valores baixos de pK_a . Com respeito ao grupo básico, sua constante de equilíbrio relacionada tem um valor entre 10^9 e 10^{10} (o que é o mesmo que pK_b entre -9,0 e -10,0) e é responsável pela carga total superficial positiva presente no biosorvente em determinados valores de pH. Esta informação pode estar atribuída às várias possibilidades de reações e à composição dos resíduos do objeto de estudo.

2.4.2 Poder calorífico das frações do bio-óleo

A pirólise do lodo de esgoto realizada por Chaiklangmuang *et al.* (2005) foi conduzida em um reator de leito fixo. Os resultados de

caracterização química mostraram, segundo os autores, que o óleo obtido da pirólise do lodo de esgoto pode ser utilizado como um combustível, pois possui um valor de poder calorífico de 37,42 MJ/kg.

Inguanzo *et al.* (2002) pirolisaram lodo de esgoto urbano. A pirólise do lodo foi conduzida em um reator de quartzo colocado em um forno elétrico de laboratório em atmosfera de Hélio (He). Diferentes temperatura e taxas de aquecimento foram estudadas no processo de pirólise, variando de 450-850 °C e de 5-60 °C/min, respectivamente.

Todos os subprodutos resultantes da pirólise do lodo, carvões e óleos, mostraram altos valores de poder calorífico (11,01-16,56 MJ/kg e 22,44-28,05 MJ/kg, respectivamente) quando comparados a alguns combustíveis convencionais, revelando aplicação potencial destes produtos como combustível quando comparados aos combustíveis convencionais apresentados na Tabela 1.

A Tabela 1 apresenta valores de poder calorífico de alguns sólidos, líquidos e gases convencionais e não convencionais, que podem ser usados como combustíveis.

Tabela 1 – Poder Calorífico de alguns sólidos, líquidos e gases convencionais e não convencionais.

Combustíveis	Poder calorífico
Carvão	14,60-26,70 MJ/kg
Plásticos, papel, lixo	17,60-20,0 MJ/kg
Madeira	16,0-20,0 MJ/kg
Lodo de esgoto seco	12,0-20,0 MJ/kg
Lodo de esgoto úmido	1,0-3,0 MJ/kg
Gás liquefeito de petróleo	45,50 MJ/kg
Licor negro	12,50-15,50 MJ/kg
Gás natural	38,0 MJ/m ³
Gás do forno coque	19,0-22,0 MJ/m ³
Gás de combustão sintético	10,80 MJ/m ³
Gás de alto-forno	4.400-5.300 kJ/m ³

Fonte: INGUANZO *et al.* 2002.

Muitos autores destacam as diferenças encontradas nos altos valores de poder calorífico dos líquidos pirolenhos obtidos da pirólise

de lodos de esgotos obtidos em diferentes condições operacionais ou de diferentes amostras de lodo de esgotos (MOCELIN, 2007; SUZUKI *et al.*, 1988; INOUE *et al.*, 1996).

No trabalho desenvolvido por Mocelin (2007), o lodo da estação de tratamento de esgoto de Belém (SANEPAR), aeróbio, não calado com uma porcentagem de 49% de matéria orgânica e 51% de cinzas, foi pirolisado em temperaturas e tempos que variaram 350-700 °C e 30-120 min. Foram produzidos até 17% de óleos combustíveis, com 4,5% de hidrocarbonetos alifáticos e poder calorífico de 34,54 kJ/g e também 60-80% de sólidos com características adsorventes que, posteriormente, foram ativados com dióxido de carbono, apresentando índices de remoção de iodo e azul de metileno de até 676 mg/g e 14 mg/g, respectivamente.

Tais resultados mostram as potencialidades do emprego do lodo de esgoto sanitário, na produção de óleo combustível e de adsorventes de baixo custo. Esses adsorventes podem ser utilizados no tratamento de efluentes industriais como apresentado também nos trabalhos desenvolvidos por Chen *et al.* (2001) e Tay *et al.* (2001), os quais pirolisaram lodos de esgotos para produção de adsorventes. Chen *et al.* (2001) obtiveram uma capacidade máxima de remoção de fenol de 46,95 mg/g e de 7,73 mg/g de tetracloreto de carbono (CCl₄) e Tay *et al.* (2001) obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de fenol de 65,36 mg/g, obtendo assim, uma porcentagem de remoção de 17,85% para uma concentração inicial de fenol em solução de 1977 mg/L.

Suzuki *et al.* (1988) pirolisaram lodo de esgoto (40-53% de matéria orgânica) em um reator contínuo com capacidade de 500 kg/d em temperaturas de 270-300 °C e pressões de 6-12 MPa, em intervalos de tempo de 0-60 min. Foram obtidos bio-óleos pesados com rendimento de 11-16% (livre de cinzas), que após a destilação apresentaram poder calorífico e viscosidade de 38 MJ/kg e 0,05 Pa.s, respectivamente.

2.4.3 Análise de gases de combustão

A análise dos gases resultantes das queimas por combustão parcial e pirólise a vácuo deve ser realizada a fim de verificar a concentração de gases ácidos liberados como NO, SO₂, bem como outros poluentes, N₂O e CO. Alguns desses gases estão associados com efeitos globais no meio ambiente, tais como a chuva ácida, a destruição

da camada de ozônio e o aquecimento global. As emissões desses componentes dependem dos conteúdos de enxofre (S), nitrogênio (N), Cl, etc. presentes no lodo. Geralmente todo o conteúdo de enxofre presente no lodo é convertido a SO_2 durante a combustão. O conteúdo de nitrogênio do lodo de esgoto é alta e a combustão do lodo pode gerar altas emissões de NO_x e N_2O (WERTHER e OGADA, 1999).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio ambiente (CONAMA), por meio da resolução nº 382 de 26/12/2006 (CONAMA, 2006), estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos (padrões de emissão) para vários processos, porém, especificamente para o caso em estudo (poluentes gerados em processo de queima de material orgânico- lodo) esta resolução não estipula padrões.

O Governo do Estado de Santa Catarina, através da Fundação de Meio Ambiente –FATMA, estabeleceu, por forma de decreto de lei número 14.250 de 5 de junho de 1981 (decreto que regulamenta dispositivos referentes à Proteção e a melhoria da qualidade ambiental) os seguintes padrões de qualidade do ar (FATMA, 1981):

I – para partículas em suspensão: a) 80 mg/m^3 , ou valor inferior-concentração média anual; ou b) 240 mg/m^3 , ou valor inferior-concentração média de 24 horas consecutivas, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano;

II – para Dióxido de Enxofre: a) 80 mg/m^3 , ou valor inferior-concentração média aritmética anual; b) 365 mg/m^3 , ou valor inferior-concentração média de 24 horas consecutivas, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano;

III – para Monóxido de Carbono: a) 10.000 mg/m^3 , ou valor inferior-concentração da máxima média de 8 horas consecutivas, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano; ou b) 40.000 mg/m^3 , ou valor inferior-concentração da máxima média de 1 hora consecutiva, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano, e;

IV – para oxidantes fotoquímicos: a) 160 mg/m^3 , ou valor inferior-concentração da máxima média de 1 hora consecutiva, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) normaliza por meio da NBR 11175 de julho de 1990 (ABNT, 1990), as condições exigíveis de desempenho de equipamento para incineração de resíduos sólidos perigosos. Os padrões de emissão são considerados para

amostragens de gases de saída pós-combustão em temperaturas superiores a 1200 °C. Os padrões de emissão são:

CO = 100 ppm, corrigido a 7% de O₂, exceto para um intervalo inferior a 10 min, desde que não seja ultrapassado o limite superior de 500 ppm, corrigido a 7% de O₂ em qualquer período de 1h;

SO_x (medido como SO₂) = 280 mg/Nm³, corrigido a 7% de O₂;

NO_x (medido como NO₂) = 560 mg/Nm³ corrigido a 7% de O₂.

2.5 APLICAÇÃO DE ADSORVENTES CARBONOSOS EM PÓ NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE EFLUENTES AQUOSOS.

O Tratamento com Carvão Ativado em Pó (PACT[®]-Powdered Activated Carbon Treatment) é uma tecnologia no tratamento de efluentes na qual carvão ativado em pó é adicionado a um sistema de tratamento anaeróbio ou aeróbio (COSTA *et al.*, 2003).

O processo de adição de carvão ativado em pó (CAP) no sistema de lodos ativados foi desenvolvido pela indústria DuPont, nos Estados Unidos, no início da década de setenta. O CAP passou a ser adicionado ao tanque de aeração do sistema de tratamento da indústria. Os resultados obtidos na empresa, cujo efluente possuía grande variação de carga e de vazão, e continha elevada concentração de metais pesados, corantes e substâncias lentamente biodegradáveis, que dificultavam o processo de depuração biológica, foram bastante favoráveis. O sistema de lodos ativados passou a apresentar maior eficiência na oxidação da matéria orgânica, bem como uma grande estabilidade e resistência às cargas de choque orgânica (PÔRTO *et al.*, 2002; AKTAS e ÇEÇEN, 2001).

A adição de carvão ativado em pó estabiliza sistemas biológicos, faz o controle de cor e odor, e pode reduzir os custos de disposição enquanto remove orgânicos solúveis (AKTAS e ÇEÇEN, 2001).

Em um sistema de tratamento aeróbio, primeiro o afluente entra em um tanque de aeração, onde o carvão pulverizado é adicionado. Uma vez que a aeração é concluída, o efluente tratado e o lodo de carbono e biomassa, são descartados na etapa de manuseio de sólidos. Estes sólidos podem ser descartados na forma de pasta, desidratada por compactação, tornando-se uma pasta compacta e estável, ou essa pasta é bombeada para uma unidade de secagem por oxidação com ar úmido,

para posterior processamento para regenerar o carvão e destruir os sólidos biológicos (BRADY, 1997).

O carvão ativado em pó adicionado ao tratamento biológico de lodos ativados tem sido investigado por vários autores na remoção de contaminantes como corantes, amônia, compostos orgânicos dissolvidos, pesticidas, cheiros e odores presentes em diversos efluentes e tratamento de água de abastecimento (KARGI e PAMUKOGLU, 2003; COSTA *et al.*, 2003; PÔRTO *et al.*, 2002, FERREIRA FILHO *et al.*, 2002; PALA e TOKAT, 2003).

Costa *et al.* (2003) avaliaram o desempenho do processo PACT® visando remover alguns compostos que apresentam baixa biodegradabilidade ou que conferem toxicidade ao efluente. Os autores também estudaram se o processo se tornaria mais estável às variações de carga. Concluíram que o efeito sinérgico do tratamento biológico e do processo de adsorção pode conferir grandes vantagens ao processo de tratamento de efluentes. A microbiologia do lodo foi acompanhada durante o período operacional, visto que essa técnica fornece informações de extremo valor para a operação da planta de tratamento, em curto espaço de tempo.

Pôrto *et al.* (2002), avaliaram o emprego do sistema de lodos ativados em batelada com adição de carvão ativado em pó, para a redução de cor do efluente de uma indústria de beneficiamento têxtil, comparando-o com o sistema convencional (LAB). Os resultados obtidos demonstraram que, em comparação com o sistema LAB, o sistema LAB/CAP apresentou maior eficiência de redução de cor. No sistema LAB/CAP o valor médio de cor no efluente tratado foi até 46,63% inferior ao sistema convencional. Kargi e Pamukoglu (2003) estudaram o tratamento biológico de lodos ativados com a adição de carvão ativado em pó para remoção de amônia e carbono orgânico dissolvido (COD). A uma concentração de 2 g/L de carvão ativado em pó adicionado ao sistema, houve uma remoção de COD e amônia-N resultante em aproximadamente 86% e 26% respectivamente.

Machado *et al.* (2009) estudaram a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT®) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, visando à remoção de substâncias resistentes ao tratamento biológico, à redução das toxicidades crônica e aguda residuais, à remoção de nitrogênio amoniacal. Os autores também avaliaram a estabilidade do processo diante de situações operacionais adversas, tais como alteração no afluente de alimentação ou choque de

carga contendo elevados níveis de poluentes tóxicos. Dentre os carvões avaliados, foram escolhidos inicialmente dois carvões ativados em pó (A e B), produzidos a partir de diferentes matérias-primas e processos de fabricação, que apresentaram maior remoção de compostos recalcitrantes.

Nos ensaios de avaliação da dosagem de carvão, os efluentes tratados com os dois carvões na concentração de 300 mg/L não apresentaram efeito de toxicidade crônica. Os mesmos carvões foram utilizados nos ensaios em batelada, nas concentrações de 1, 2 e 5 g/L, e foram encontrados elevados níveis de remoção de matéria orgânica (95%) para ambos os carvões, porém, apenas o carvão A obteve os melhores resultados para menores concentrações de carvão. Além disso, o sistema com lodo e carvão apresentou maior estabilidade de operação quando comparado com o reator controle (lodos ativados sem carvão).

Visando determinar a eficiência do emprego do CAP e do carvão ativado granulado (CAG) na remoção de possíveis residuais de agrotóxicos em águas de abastecimento público, Campos e Espírito Santo (1998) fizeram um estudo dividido em dois tipos de ensaios, sendo que no primeiro utilizou-se o CAP como pré-tratamento, sendo realizados ensaios em reatores estáticos (Jar-Test). No segundo foram empregadas colunas filtrantes de camada única de CAG e carvão antracitoso (antracito). Dos testes realizados com o emprego de 10, 20 e 30 mg/L de CAP com tempo de contato de 5 min., verificou-se a remoção de 0,2 a 1,0 mg/L de organofosforados e carbamatos presentes em água.

Os resultados obtidos com a utilização da coluna filtrante com CAG mostraram remoção de concentrações de agrotóxicos até 1,0 mg/L. Já os resultados com o Antracito demonstraram indícios de remoção de agrotóxicos. Também foi observado a retenção de agrotóxicos na sedimentação e a saturação do leito das colunas adsorvedoras em função do tempo.

A degradação microbiológica do fenol (300-1300 mg/L), p-nitrophenol (50-500 mg/L), e fenantreno (50-300 mg/L) adsorvidas no CAP foi estudada por Abdu-Salah *et al.* (1996). A combinação da sorção física e degradação biológica no carvão ativado em pó, a qual serve como um suporte adsorvente, foi comparada com o desempenho da degradação de células suspensas. A degradação com o CAP assume uma relação intrínseca entre o carvão ativado e a bactéria no mesmo meio, onde há a regeneração da superfície do adsorvente/suporte, pois o

adsorbato é desorvido do material, sendo difundido do carbono para o meio e pode então ser metabolizado pelas bactérias. Os resultados do trabalho mostraram a alta aplicabilidade do carvão ativado em pó para ser usado em estado estacionário ou em processos contínuos para o tratamento de produtos químicos tóxicos com bactérias específicas.

Outros trabalhos também foram estudados quanto à remoção de contaminantes de águas utilizando o carvão ativado em pó como suporte para microrganismos degradantes (DOSORETZ e BÖDDEKER, 2004; AKRAM e STUCKEY, 2008; LI *et al.*, 2005; LEE e LIM, 2005; ORSHANSKY e NARKIS, 1997).

2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

2.6.1 Análise TGA

A TGA tem sido aplicada para a determinação da cinética de reação. Muitos experimentos já foram realizados para estudar a cinética de decomposição térmica de lodos de esgoto (SCOTT *et al.*, 2005; THIPKHUNTHOD *et al.*, 2006). O estudo da emissão de voláteis é essencial para se compreender a dinâmica da gaseificação e explica os fenômenos envolvidos visando a otimização dos processos de decomposição térmica.

Do estudo cinético termogravimétrico é possível obter a energia de ativação envolvida nas reações de decomposição térmica do lodo residual têxtil em estudo. Dentre as várias características de um combustível sólido, pode-se salientar que a homogeneidade de queima está relacionada com o atraso de ignição, ou seja, tanto melhor será o combustível, quanto menor for o atraso de ignição. Partindo desse princípio, Leiva *et al.* (2006) afirmou que tanto melhor será a ignição quanto menor for o atraso de ignição do sistema e, conseqüentemente, menor a energia de ativação da combustão do combustível. Sendo assim, visando caracterizar o lodo residual têxtil como um possível combustível alternativo, fez-se necessária a obtenção da energia de ativação média envolvida no processo de combustão.

O procedimento matemático clássico utilizado para analisar os dados termogravimétricos e determinar a energia de ativação é o método da integral reportado por vários autores (OZAWA, 1965; FONSECA *et al.*, 2005; LEIVA *et al.*, 2006; THIPKHUNTHOD *et al.*, 2006; CALVO *et al.*, 2004; OTERO *et al.*, 2007; BARNETO *et al.*, 2009).

Os estudos cinéticos de reações térmicas induzidas nos sólidos, tais como a combustão de materiais carbonáceos, são tradicionalmente executados por métodos de análises térmicas os quais medem uma mudança em uma propriedade extensiva, geralmente massa como a TGA. As cinéticas de transformações termogravimétricas estudadas sob condições não isotérmicas são usualmente descritas pela equação (1) (FONSECA *et al.*, 2005):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha) k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

Sendo $f(\alpha)$ igual ao modelo da reação, α , a fração da perda de massa ou fator de conversão, $k(T)$, a constante da taxa, A , o fator pré-exponencial, E a energia de ativação (kJ/mol), T a temperatura (K), t , o tempo (min.) e β igual à taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$).

A dependência da temperatura na constante da taxa é geralmente assumida por uma equação do tipo Arrhenius. A equação (1) bem como numerosas aproximações de sua forma integral (equação (2)), é a base de muitos dos métodos de interpretação de dados cinéticos.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (2)$$

Onde x é $\frac{E}{RT}$ e $p(x)$ é a integral da temperatura a qual não pode ser exatamente calculada, sendo R a constante dos gases ideais ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$).

Os modelos cinéticos podem ser divididos em duas categorias principais: aqueles que empregam dados obtidos unicamente sob uma única taxa de aquecimento, e aqueles baseados na obtenção de uma série de medidas sob diferentes taxas de aquecimento (método isoconversional). Os métodos de atração isoconversional são derivados principalmente da sua habilidade em fornecer o valor de energia de

ativação sem a necessidade de presumir a forma analítica do modelo de conversão $f(\alpha)$. A suposição básica do método isoconversional “model-free” é que a taxa da reação à conversão constante é somente função da temperatura e que o modelo da reação não é dependente da temperatura ou da taxa de aquecimento.

O assim chamado método da integral isoconversional difere de acordo com o método de aproximação usado para calcular a integral de temperatura.

O método da integral isoconversional sugerido independentemente por Flynn e Wall (1966) e Ozawa (1965) (FWO) usa a aproximação proposta por Doyle (1962) para fazer a aproximação da integral de temperatura $p(x)$ para resolver a equação (2). Este método é baseado na equação (3) (FONSECA *et al.*, 2005):

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

A energia de ativação é avaliada pelo coeficiente angular da reta obtida do gráfico $\log(\beta)$ versus $1/T$ construído a partir de uma série de experimentos conduzidos a várias taxas de aquecimento.

O método da integral isoconversional sugerido por Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) é baseado na aproximação Coats-Redfern da integral de temperatura $p(x)$ (equação (4)) (FONSECA *et al.*, 2005).

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Então, para $\alpha = cte$, plotando-se $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\frac{1}{T}$, obtém-se

retas a diferentes taxas de aquecimento sendo que a inclinação de cada reta corresponde a $-E/R$.

2.6.2 Titulação Potenciométrica

Uma estimativa do número de grupos ativos presentes no adsorvente investigado se pode obter dos picos da primeira derivada da curva de titulação, que corresponde aos pontos de capacidade máxima tamponante. Para isto, os dados experimentais (pH em função do volume do titulante adicionado) se expressam como concentração líquida de carga (Q_H , mmol/g) (carga negativa menos a carga positiva) em função do pH. A quantidade de carga líquida pode ser calculada mediante a equação (5), que se obtém do balanço de cargas do sistema (condição de eletroneutralidade) (RIVAS, 2006; MARTÍN-LARA, 2008; CALERO *et al.*, 2010; MARTÍN-LARA *et al.*, 2010; PAGNANELLI *et al.*, 2004)).

$$Q = \frac{C_b V_b - C_a V_a + ([H^+] - [OH^-]) V_T}{m} \quad (5)$$

Onde:

V_T é o volume total da solução em cada instante (L); V_a e V_b são respectivamente, o volume de ácido e base adicionados (L); C_a e C_b são as concentrações de ácido e base (M) e m é massa de adsorvente (g).

A concentração de prótons se calcula da medida de pH e, a concentração de oxidrilas, a partir da de prótons usando a constante de solubilidade na água.

Os modelos químicos representam a titulação através da descrição de possíveis reações (ácido-base) entre os íons na solução e a superfície sólida. O modelo discreto é obtido da combinação dos balanços de matéria dos pontos ativos e as constantes de equilíbrio das reações ácido-base hipotetizadas para tais grupos ativos. O modelo contínuo é similar ao discreto com a diferença de que neste modelo funções de distribuição são introduzidas para as constantes de equilíbrio das reações supostas (MARTÍN-LARA, 2008).

No modelo contínuo, as matrizes heterogêneas normalmente possuem uma quantidade muito elevada de grupos. A superfície de

carvões ativados quimicamente com ácidos (oxidados) apresenta uma grande variedade de grupos funcionais de superfície segundo apresentado por Contescu *et al.* (1997); Pagnanelli *et al.* (2004) e Puziy *et al.* (2002).

Visando seguir a metodologia empregada no ajuste dos dados titulométricos apresentada por estes autores, escolheu-se por ajustar somente o modelo contínuo aos dados experimentais, já que se trata de adsorventes carbonosos ativados quimicamente com ácido conforme metodologia de ativação química apresentada em Ulson de Souza *et al.* (2007), assim, considera-se que nestes adsorventes há uma quantidade elevada de diferentes grupos funcionais ácidos e básicos levando a uma distribuição contínua desses grupos sobre a superfície dos adsorventes em estudo.

Considerando que a superfície do adsorvente como polifuncional, cada sítio ativo de um certo grupo funcional reagirá com íons hidrogênio com diferentes afinidades e a fração total de sítios protonados $\theta_{T,H}$, pode ser dada pela Isotherma de Langmuir-Freundlich. Assumindo uma distribuição de constantes de afinidade Quase-Gaussiana sugerida por Sips (1948), pode-se escrever:

$$\theta_{H,T} = \frac{(K'_H C_H)^{m_H}}{1 + (K'_H C_H)^{m_H}} \quad (6)$$

Onde K'_H é o valor médio da constante de distribuição de afinidade para os íons hidrogênio, os quais determinam a posição da distribuição da afinidade no eixo $\log K'_{i,H}$ ($K'_{i,H}$ - constante de equilíbrio intrínseca para os íons hidrogênio de cada sítio ativo i); C_H é a concentração de íons hidrogênio em solução; e m_H ($0 < m_H < 1$) é a largura do pico na distribuição Sips.

A carga de um adsorvente depende do grau de protonação. Se a distribuição de afinidade exibir mais do que um pico, então a carga de uma superfície de ácida, Q_H , é expressa como a soma ponderada das contribuições de carga dos diferentes tipos de sítio. Neste caso, assume-se a existência de dois grupos funcionais, carboxílico ($i = 1$) e hidroxílico ($i = 2$).

$$Q_H = \frac{Q_{max,1}(K'_{1,H}C_H)^{m_{H,1}}}{1+(K'_{1,H}C_H)^{m_{H,1}}} + \frac{Q_{max,2}}{1+(K'_{2,H}C_H)^{m_{H,2}}} \quad (7)$$

Onde $Q_{max,1}$ é a carga total dos grupos carboxílicos e $Q_{max,2}$ é a carga total dos grupos hidrofílicos. O primeiro termo está relacionado com a protonação e o segundo termo, está relacionado a desprotonação.

A vantagem principal da titulação potenciométrica contínua, a qual consiste em adicionar sucessivamente pequenas quantidades de titulante a uma dissolução da amostra em estudo, registrando-se os valores de pH em função do volume de titulante adicionado, é a obtenção de muitos pontos experimentais, assim sendo possível, obter curvas a diferentes forças iônicas, adicionando uma quantidade adequada de eletrólito (DUC *et al.*, 2005).

A força iônica (equação (8)) é uma função da concentração de todos os íons presentes na solução.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 \quad (8)$$

Onde C_i é a concentração molar do íon i (mol/L), z_i é o número de carga do íon e o somatório é feito para todos os íons presentes na solução (DEBYE e HÜCKEL, 1923).

3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia empregada na realização deste trabalho segundo o fluxograma esquemático apresentado na Figura 2. Inicialmente apresenta-se a metodologia de caracterização do lodo residual têxtil realizada por meio da análise elementar, análises TGA/DTGA, análises de PCS, PCI e análise FTIR. Posterior a isto, realizou-se a ativação térmica do lodo residual por combustão parcial ou pirólise a vácuo. Destes processos térmicos, obtiveram-se adsorventes quimicamente ativados, gases residuais de queima e, para o processo de pirólise, obteve-se também o bio-óleo. Todos esses produtos foram caracterizados mediante análises específicas apresentadas no fluxograma esquemático. Após a caracterização, os adsorventes foram aplicados ao tratamento de efluentes. Durante a realização dos ensaios experimentais, realizaram-se análises de COT e COD para avaliação do processo de adsorção de corante têxtil além, da análise MEV, realizada para acompanhamento da biota formada sobre os adsorventes (biofilme).

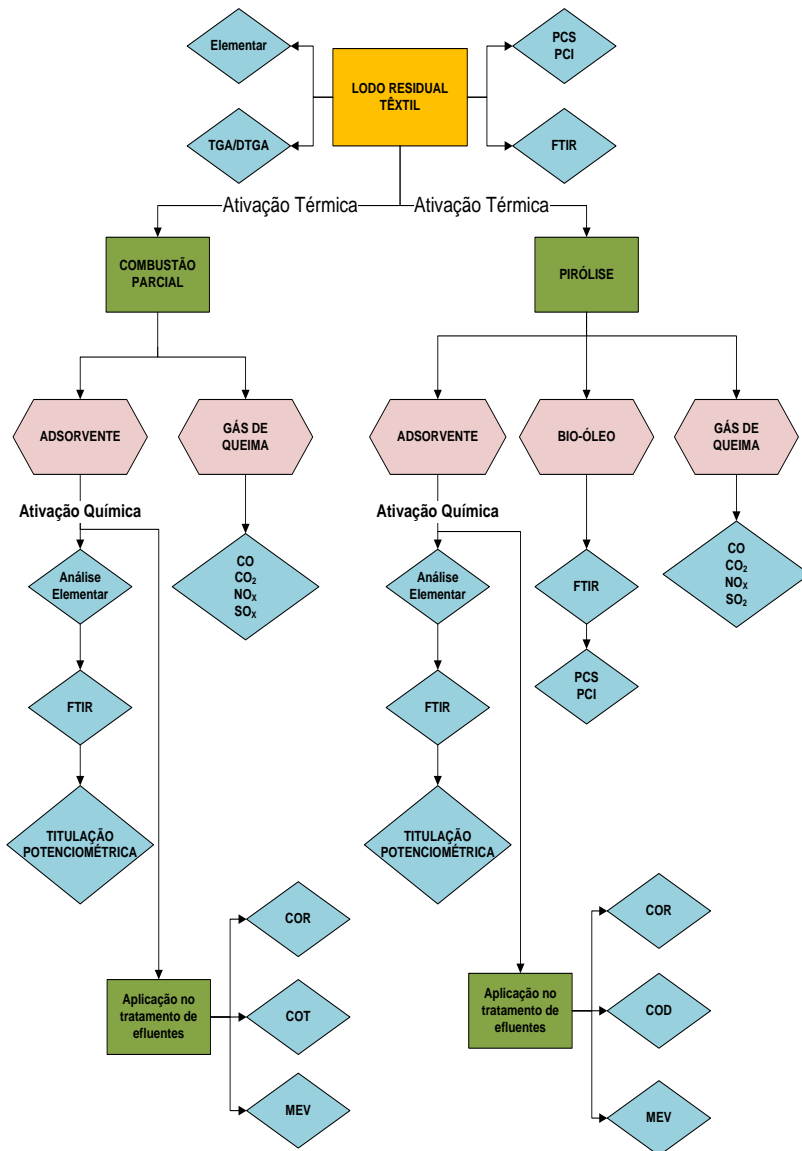


Figura 2 - Fluxograma metodológico.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO RESIDUAL TÊXTIL

O lodo residual foi obtido em uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil da cidade de Blumenau/SC. O lodo foi caracterizado mediante análise elementar realizada em equipamento Analisador Elementar CHNOS modelo EA 1110 CHNS-O marca CE Instruments presente na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

A caracterização térmica do lodo residual têxtil foi realizada utilizando técnicas termoanalíticas como a TGA/DTGA, sendo determinados os parâmetros cinéticos a partir das curvas TGA/DTGA, utilizando o Método de Flynn-Wall-Ozawa e Método de Kissinger-Akahira-Sunose, para degradação térmica por combustão e pirólise a vácuo do resíduo da ETE. A análise térmica foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina utilizando um Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo TGA-50 marca Shimadzu.

A combustão foi realizada em três diferentes taxas de aquecimento, 5, 10 e 20 °C/min em atmosfera oxidante contendo 80% de nitrogênio e 20% de oxigênio a uma vazão de 50 mL/min. A pirólise foi realizada a uma taxa de 20 °C/min em atmosfera inerte contendo 100% de nitrogênio, a uma vazão de 50 mL/min. Os ensaios foram realizados a temperaturas na faixa de 25 até 650 °C e massa inicial de 6 a 10 mg.

Complementando esta análise, realizou-se a análise de PCS e PCI do lodo residual têxtil utilizando uma bomba calorimétrica modelo 0210 da marca IKA WERK também localizada na Central de Análises. As medidas de PCS e PCI foram realizadas em base seca e em duplicata, onde os valores representam uma média aritmética das mesmas.

O lodo residual têxtil também foi analisado por FTIR além do lodo ativado termicamente por combustão e pirólise a vácuo. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu, modelo FTIR IRA Affinity. Esta análise foi realizada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, no Departamento de Engenharia Química no Laboratório de Separação e Engenharia de Reação (LSRE).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES OBTIDOS PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO PARCIAL E PIRÓLISE DO LODO RESIDUAL TÊXTIL

3.2.1 Titulação Potenciométrica

Para qualificação e quantificação dos grupos funcionais de superfície (grupos totais ácidos e básicos) dos adsorventes obtidos mediante combustão e pirólise a vácuo e posterior ativação química (metodologia apresentada por Ulson de Souza *et al.* (2007)), realizou-se a análise de titulação potenciométrica utilizando-se um titulador potenciométrico automático da marca Schott, modelo TitroLine alpha plus TA20 localizado no Laboratório de Análise Têxtil da Universidade Regional de Blumenau (FURB). Para o ramo ácido, utilizou-se ácido clorídrico (HCl) 0,1M e para o ramo básico utilizou-se NaOH 0,1M ambos padronizados da marca Lafan. Utilizou-se uma solução iônica de nitrato de potássio (KNO_3) (Marca Vetec) 0,1M, como titulador, juntamente com o adsorvente em estudo, mantendo a força iônica constante durante todo o período da titulação potenciométrica.



Figura 3 - Titulador potenciométrico automático.

A massa inicial m de adsorvente utilizada para as análises foi de aproximadamente 0,20 g, o volume inicial de solução iônica de nitrato

de potássio (KNO_3) 0,1M foi de 50 ml. A força iônica (I) foi mantida constante, para todos os ensaios utilizando-se a solução de KNO_3 0,1M como titulado (equação (8)). Os resultados foram plotados em um gráfico de Q_H (mmol/g) versus pH .

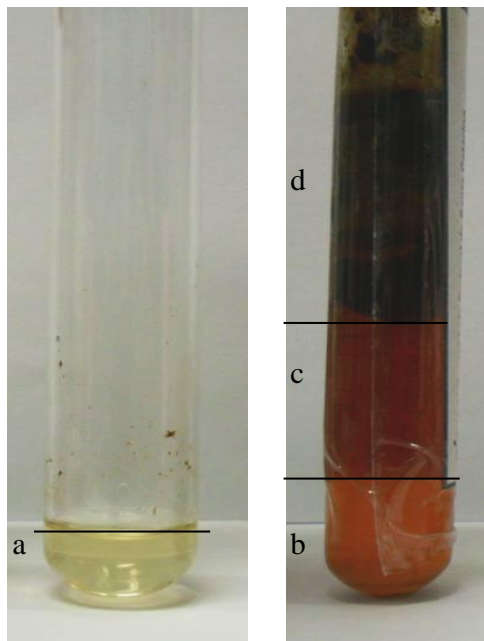
Os dados de Q versus pH foram ajustados pelo modelo contínuo conforme apresentado no Capítulo 2, item 2.6.2. Os dados ajustados foram utilizados para a construção do gráfico de Q_H (mmol/g) versus pH . Assim, foi realizado um ajuste não-linear da curva Q_H (mmol/g) versus pH pelo modelo contínuo (equação (7)), definindo-se os grupos totais ácidos ($Q_{max,1}$) e os grupos totais básicos ($Q_{max,2}$).

3.3 ANÁLISE DOS SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE COMBUSTÃO PARCIAL E PIRÓLISE A VÁCUO

3.3.1 Poder calorífico e análise FTIR dos gases condensáveis do processo de pirólise

As diferentes frações condensadas do gás, retiradas em diferentes temperaturas de pirólise do lodo têxtil, foram analisadas por análise de PCS e PCI e análises FTIR para qualificar os grupos funcionais orgânicos presentes no bio-óleo. As amostras foram analisadas em bomba calorimétrica modelo 0210 da marca IKA WERK localizada na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

As medidas de PCS e PCI também foram realizadas em base seca e em duplicata onde os valores representam uma média aritmética das mesmas. A Figura 4 apresenta as diferentes frações analisadas. A análise FTIR das frações do bio-óleo obtido foi realizada no equipamento espectrofotômetro de Infravermelho, modelo FTLA 2000 da marca ABB, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



- a) Primeira fração – recolhida em aproximadamente 120 °C;
- b) Segunda fração – recolhida em aproximadamente 280 °C;
- c) Terceira fração – recolhida em aproximadamente 380 °C;
- d) Quarta fração – recolhida em aproximadamente 500 °C.

Figura 4 - Diferentes frações do bio-óleo.

3.3.2 Análise dos gases do processo de combustão parcial e análise dos gases não condensáveis do processo de pirólise

Em função da origem do lodo (fibras têxteis e corantes) incrementado com outros tipos de substâncias (devido ao processo de tratamento físico químico e/ou biológico a que foi submetido), e das possíveis implicações durante o próprio processo de queima, fez-se necessária a análise dos gases resultantes do processo de combustão parcial e pirólise do lodo residual têxtil.

Para esta análise, utilizou-se um analisador de gases da marca TEXTO modelo 350-XL apresentado na Figura 5.



Figura 5 - Equipamento analisador de gases.

3.3.2.1. Aparato experimental utilizado para o processo de combustão parcial.

Visando realizar a análise dos gases de queima por combustão parcial, montou-se o sistema de amostragem conforme apresentado na Figura 6. Para a queima, utilizou-se uma mufla da marca EDG modelo EDG 3P-S 3000. A massa de lodo a ser queimada para amostragem foi adicionada em cadinho de porcelana. A quantidade a ser queimada foi de 20g.

A análise realizada para os gases de queima do lodo residual têxtil obtido por combustão parcial seguiu a metodologia apresentada por Borges (2008), porém, o tempo de amostragem foi modificado. Borges (2008), em seu trabalho, obteve a concentração gases de combustão parcial do lodo residual têxtil para uma hora de amostragem após a mufla ter atingido a temperatura de 900 °C, já neste trabalho, optou-se por um tempo de amostragem de somente 20 min após a saída do primeiro indício de gás de combustão na temperatura de 530 °C. A sonda medidora foi fixada próxima ao orifício superior de saída de gases da mufla. A Figura 6 apresenta a localização da sonda medidora de gases de combustão para o processo de combustão parcial do lodo residual têxtil.



1 - Mufla;

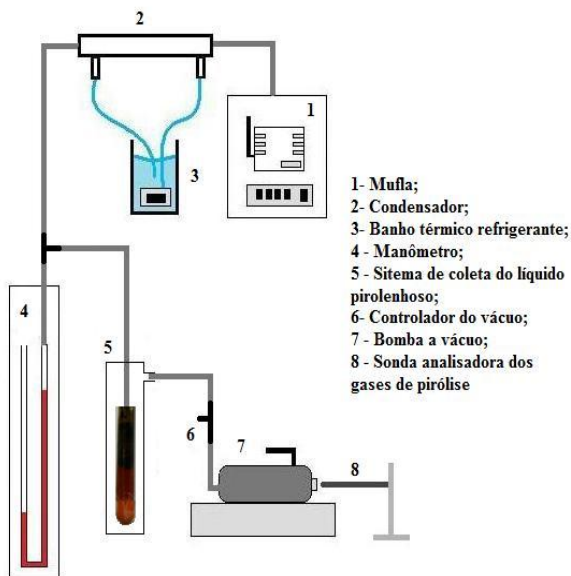
2 - Sonda analisadora

Figura 6 - Localização da sonda analisadora dos gases de combustão parcial (gaseificação).

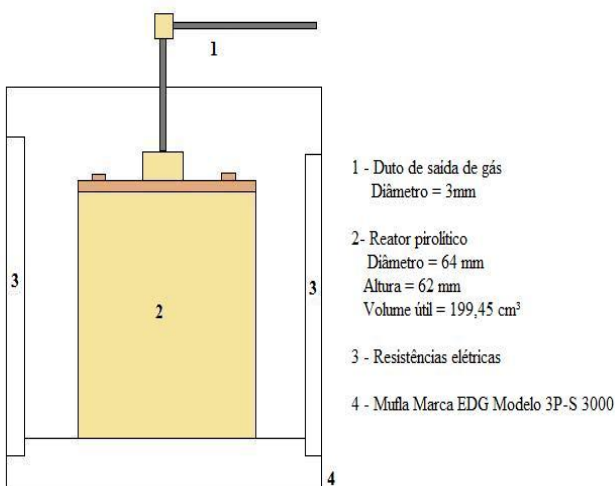
3.3.2.2. Aparato experimental utilizado para o processo de pirólise a vácuo.

Para as medidas de concentração de gases não condensáveis obtidos no processo de pirólise, localizou-se a sonda na saída de ar da bomba a vácuo. Esta amostragem também foi realizada durante 20 min quando a mufla atingiu a temperatura de 530 °C. Nesta temperatura há maior taxa de liberação de gases em ambos os processos, combustão parcial (gaseificação) e pirólise. A massa de lodo utilizada para esta amostragem foi de 20g e a mesma foi adicionada ao reator pirolítico apresentado na Figura 7.

A Figura 7 apresenta a representação esquemática do sistema de coleta do bio-óleo e análise dos gases do processo e apresenta a localização da sonda analisadora dos gases não condensados ao final do processo de pirólise bem como o reator pirolítico localizado no interior da mufla. À saída de gases da mufla, acoplou-se um condensador, o qual foi refrigerado com água a 10°C. O bio-óleo foi recolhido no “trap” instalado após o manômetro, que seria uma “armadilha” de coleta do bio-óleo. O manômetro serviu como um indicativo da presença de vácuo no sistema.



(a)



(b)

Figura 7 – Representação esquemática da montagem do sistema de coleta do bio-óleo e análise dos gases não condensados ao final do processo (a) e reator utilizado no processo térmico de pirólise do lodo (b).

3.4 APLICAÇÃO DO ADSORVENTE CARBONOSO EM PÓ OBTIDO POR COMBUSTÃO PARCIAL (GASEIFICAÇÃO) E PIRÓLISE A VÁCUO

O adsorvente obtido mediante processo de combustão parcial e ativação química (metodologia apresentada em Ulson de Souza *et al.*, 2007; Vasques *et al.*, 2009; Vasques *et al.*, 2011), foi adicionado ao primeiro reator, Figura 8 (a), com a finalidade de remoção de cor e uso como suporte no crescimento do biofilme, utilizado no tratamento de efluente sintético têxtil. Para obtenção do adsorvente obtido por pirólise, utilizou-se o mesmo aparato experimental apresentado na Figura 7. O lodo foi pirolisado a 530°C durante 1h e, após isto, o mesmo foi ativado quimicamente com ácido acético 1M, conforme metodologia apresentada em Ulson de Souza *et al.*, (2007).

A avaliação do processo de bioadsorção utilizando o adsorvente obtido por combustão foi feita mediante análise de COT (Carbono Orgânico Total) realizada no equipamento TOC-50 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. E, para a avaliação do processo de bioadsorção utilizando o adsorvente obtido por pirólise a vácuo, realizou-se a análise de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) obtido por meio da análise de Carbono Orgânico Total (COT) realizada no mesmo equipamento TOC-50. Para a medida de COD, mediu-se o COT da solução filtrada a vácuo em filtro de diâmetro de poro de 0,45 μm .

Ao final dos processo, obteve-se uma cinética de biodegradação/adsorção a fim de avaliar a eficiência do adsorvente na remoção do corante hidrolisado adicionado e de remoção de COT e COD.

A solução estoque de corante hidrolisado foi preparada de acordo com a metodologia apresentada por Lourenço *et al.* (2001), dissolvendo 10 g de corante em 1L de água destilada e ajustando o pH da solução a 12, com uma solução de NaOH 2N. Logo depois a solução foi submetida à agitação durante 1 h a 80 °C.

Os biorreatores apresentados na Figura 8 foram inoculados com biomassa procedente de uma empresa têxtil da região de Blumenau/SC. A concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) inicial foi de 10,9 gSSV/L conforme dados fornecidos pela empresa. Os biorreatores

foram colocados em Banho Maria Dubnoff a fim de manter a temperatura constante a 32 °C. Os mesmos foram continuamente aerados e agitados a 130 rpm durante todo o ensaio experimental para a aplicação do adsorvente obtido por combustão parcial ao tratamento biológico. Já para os ensaios realizados com o adsorvente obtido por pirólise a vácuo, a agitação foi feita somente por borbulhamento de oxigênio no fundo dos reatores.

A Figura 9 apresenta o desenho esquemático do reator biológico e dados de projeto dos reatores utilizados nos ensaios de bioadsorção quando utilizado o adsorvente obtido por combustão parcial nos ensaios de bioadsorção.

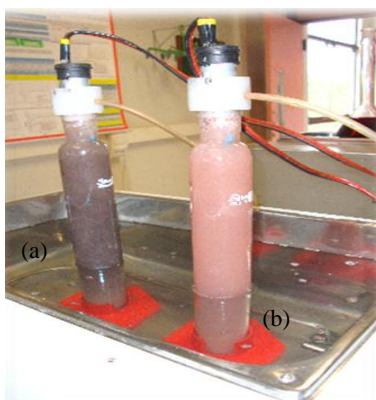


Figura 8 - Biorreatores (a) lodo biológico + adsorvente, (b) lodo biológico.

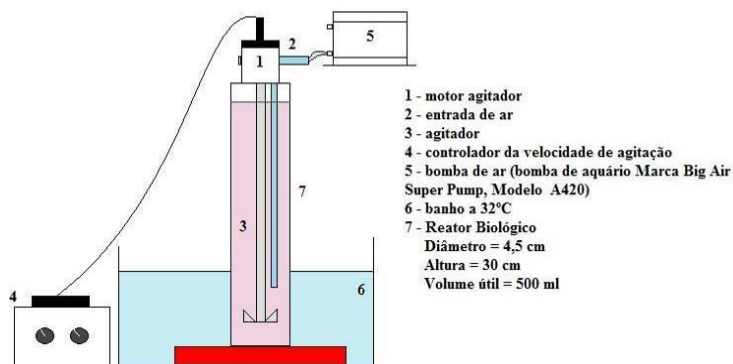


Figura 9- Desenho esquemático do reator biológico e dados de projeto.

3.4.1. Adaptação dos microrganismos

Inicialmente os ensaios foram realizados visando à adaptação dos microrganismos presentes no inóculo têxtil. Adicionou-se ao primeiro reator, Figura 8 (a), 2g de adsorvente (obtido por combustão parcial ou obtido por pirólise a vácuo), 440 mL do meio de cultura e 60 mL do inóculo (lodo ativado têxtil). Ao segundo reator adicionou-se somente 60 mL do inóculo e 440 mL do meio de cultura. A alimentação dos biorreatores foi feita durante 30 dias adicionando-se quantidades variadas de sacarose (100 mg/L) sendo gradativamente reduzida durante as quatro primeiras semanas.

Este procedimento foi seguido para ambos os ensaios utilizando o adsorvente obtido por combustão parcial e para os ensaios utilizando o adsorvente obtido por pirólise a vácuo. A quantidade inicial de sacarose adicionada foi de 2 mL da solução de concentração 100 g/L e ao final da fase adaptativa, a quantidade foi reduzida para 1,0 mL.

3.4.2. Alimentação dos reatores na fase adaptativa

Para os ensaios realizados com o adsorvente obtido por combustão parcial, a cada três dias, cessava-se a agitação dos biorreatores, esperava-se a decantação do material sobrenadante e retirava-se 130 mL da solução. Em seguida adicionava-se 130 mL da solução do meio de cultura (Tabela 2) e sacarose. Neste período foram realizadas análises de COT para certificar de que os microrganismos estavam se adaptando ao meio.

Já para os ensaios realizados com o adsorvente obtido por pirólise a vácuo, a cada três dias, cessava-se a agitação dos biorreatores e logo em seguida retirava-se 20 mL da solução (lodo biológico têxtil + solução meio de cultura ou lodo biológico têxtil + adsorvente + solução meio de cultura), esperava-se a decantação do material sobrenadante e retirava-se o restante da solução (aproximadamente 400 mL) em seguida adicionava-se 400 mL da solução do meio de cultura (Tabela 2) e sacarose. Neste período também foram realizadas análises de COT para certificar de que os microrganismos estavam se adaptando ao meio.

A concentração de oxigênio dissolvido foi monitorada semanalmente com o auxílio de um oxímetro digital marca WTW - modelo OXI 340i/SET garantindo que a concentração de oxigênio

ficasse acima de 2 mg/L. O pH no meio também foi monitorado garantindo que o mesmo ficasse entre 6 e 8.

Tabela 2 - Componentes da solução do meio de cultura.

Componente	Concentração (g/L)
K ₂ HPO ₄	0,49
KH ₂ PO ₄	0,28
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,2
NH ₄ Cl	0,5
MgSO ₄	0,5
FeSO ₄	0,02
ZnSO ₄	0,02
MnSO ₄	0,02
KCl	0,005
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,001

Fonte: Adaptada de Khraisheh e Conlon (2002).

Decorrido o período de 30 dias mencionados anteriormente, os biorreatores foram alimentados pela primeira vez com o efluente sintético conforme condições apresentadas na Tabela 3. A alimentação foi feita de 3 em 3 dias constituindo um período de amostragem antes e depois da alimentação. As análises de COT foram feitas antes da alimentação e depois da alimentação dos biorreatores a fim de verificar a adaptação dos microrganismos ao meio.

Tabela 3 – Composição e características do efluente sintético.

Efluente Sintético – Mistura de Soluções	Composição	Características
Solução de aditivos químicos têxteis	Água destilada – 500 mL	pH – 6,92 COT – 225,3 mg/L CT – 225,84 mg/L CI – 0,54 mg/L
	Amaciante – 0,11 g (0,22 g/L)	
	Retardante – 0,1 mL	
	Dispersante – 0,1 mL	
	Sequestrante – 0,1 mL	
Solução amido	Água destilada – 600 mL	pH – 4,98

	Amido - 41g de tecido engomado (o amido foi retirado por fervura)	COT – 702,98 mg/L CT – 703,96 mg/L CI – 0,98 mg/L
Solução de NaCl	Água destilada – 500 mL NaCl – 5g (10g/L)	pH – 4,75 COT – 138,6 mg/L CT – 139,7 mg/L CI – 1,007 mg/L
Solução de sacarose	Água – 500 mL Sacarose – 50g (100g/L)	pH – 5,41 COT – 58.620,0 mg/L CT – 58.640,0 mg/L CI -23,07 mg/L
Solução de corante hidrolizado	Água destilada – 500 mL Corante reativo vermelho (RR 141) (Vasques <i>et al.</i> , 2009) – 1g (2g/L)	pH – 7,82 COT – 615,6 mg/L CT – 631,6 mg/L CI – 15,98 mg/L

3.4.3 Alimentação dos biorreatores com o efluente sintético

A Figura 10 apresenta um esquema do procedimento experimental utilizado para os testes de bioadsorção/degradação com adsorvente obtido por combustão parcial e pirólise a vácuo.

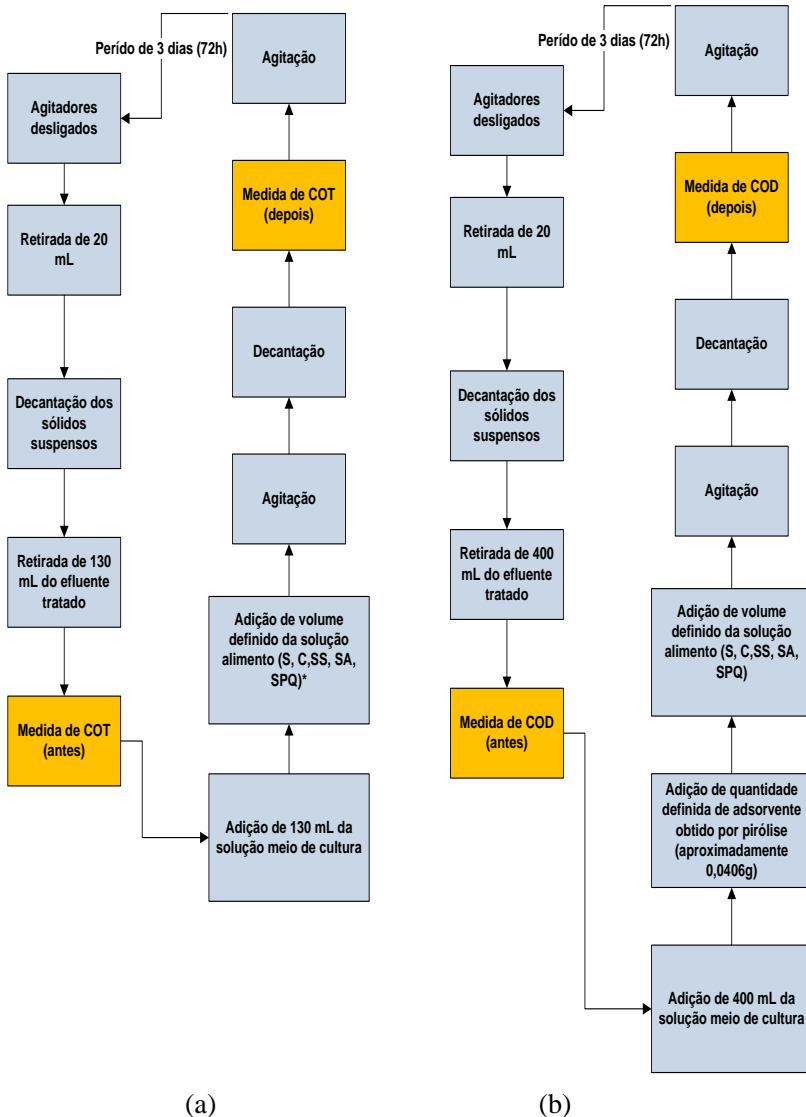
A cada período, cessava-se a agitação dos reatores e em seguida retirava-se uma alíquota de 20 mL da solução. Assim, pequena quantidade de adsorvente era retirada do reator juntamente com o lodo biológico. O tempo de residência do lodo no reator foi de 25 dias. Os ensaios para ambos os adsorventes utilizados (obtido por combustão parcial e pirólise a vácuo) foram conduzidos de maneira diferenciada.

Para o ensaio de bioadsorção/degradação utilizando-se o adsorvente obtido por combustão parcial, após a retirada da alíquota de 20 mL, procedeu-se a decantação dos sólidos suspensos, seguida da retirada de somente 130 mL de efluente tratado. Após esta etapa, alimentou-se o reator com 130 mL da solução meio de cultura. Pode-se observar que, utilizando-se este procedimento de alimentação, a concentração de produtos presentes no efluente não foi mantida constante e estava sendo continuamente aumentada (Figura 10 (a)).

A quantidade de adsorvente retirada, para os ensaios utilizando adsorvente obtido por combustão parcial não foi reposta; já para os ensaios realizados utilizando-se o adsorvente obtido por pirólise, a quantidade de adsorvente retirada na alíquota de 20 mL foi reposta a

cada nova alimentação a fim de manter a concentração de adsorvente constante dentro do reator (aproximadamente 0,0406g) e a quantidade retirada de efluente tratado foi de 400 mL. A cada nova alimentação, 400 mL da solução meio de cultura foram adicionados ao reator biológico visando manter a concentração de produtos constante no interior do reator (Figura 10 (b)).

Posterior a isso, ambos os reatores, foram alimentados com a solução de corante, sal (NaCl), amido e aditivos químicos têxteis e em seguida eram novamente colocados sob agitação.



*(S=solução de sacarose, C=solução de corante, SS=solução de sal, SA=solução de amido, SPQ=solução de produtos químicos).

Figura 10 - Fluxograma de alimentação dos reatores biológicos. (a) Reator utilizando adsorvente obtido por combustão parcial; (b) Reator utilizando adsorvente obtido por pirólise a vácuo.

3.4.4 Análises MEV

Para fins de verificação de formação do biofilme nos adsorventes e qualificação dos microrganismos presentes foram analisadas imagens de micrografia. O equipamento utilizado para a análise MEV do adsorvente obtido por combustão parcial foi um microscópio eletrônico de varredura modelo SM 6390LV da marca JEOL acoplado ao módulo EDS do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LCME) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. O equipamento utilizado para a análise MEV do adsorvente obtido por pirólise a vácuo foi um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 da marca Philips equipado com EDAX (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) localizado no Laboratório de Materiais (LabMat), no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados referentes a caracterização do lodo residual têxtil, caracterização dos adsorventes obtidos por combustão parcial e pirólise a vácuo, análises de caracterização dos gases de queima por combustão parcial (gaseificação) e pirólise a vácuo, caracterização do bio-óleo, bem como o resultado da aplicação dos adsorventes na remoção de cor de efluentes têxteis.

4.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO LODO RESIDUAL TÊXTIL, ADSORVENTES E SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE PIRÓLISE

4.1.1 Análise química elementar do lodo residual têxtil

A Tabela 4 apresenta o resultado da análise química elementar realizada para o lodo residual têxtil a qual pode ser comparada com a análise do lodo residual têxtil apresentada por Borges *et al.* (2008) e com a análise química elementar apresentada por Barneto *et al.* (2009) que analisaram lodo de esgoto sanitário. Os valores das análises são próximos indicando que o lodo residual têxtil possui características químicas semelhantes ao lodo residual têxtil estudado por Borges *et al.* (2008) e ao lodo de esgoto sanitário estudado por Barneto *et al.* (2009).

Mediante a realização desta análise verificou-se a diferença de apenas 3,16% na composição de matéria orgânica (teor de carbono) do lodo residual têxtil em estudo quando comparada aos dois lodos estudados por Borges *et al.* (2008) e Barneto *et al.* (2009), conforme mostrado na Tabela 4. O lodo estudado Barneto *et al.*, (2008) é proveniente de uma planta de tratamento de água, já o lodo estudado neste trabalho e o lodo estudado por Borges *et al.*, (2008) são originários de uma planta de tratamento de efluentes têxteis, o qual é constituído por um número muito maior de contaminantes provindos do processo de beneficiamento têxtil e também das substâncias usadas na etapa físico-química do tratamento de efluentes.

Os corantes reativos utilizados no tingimento das malhas de algodão pela empresa fornecedora do lodo residual em estudo, são de sua maioria constituídos por grupos sulfônicos (Vasques *et al.*, 2011). Essa diferença no teor de enxofre foi destacada na composição química elementar dos lodos em estudo, onde o lodo residual têxtil apresentou uma concentração maior de enxofre em relação aos outros lodos.

Tabela 4 – Análise química elementar comparativa (% em base seca).

Elemento	Lodo residual têxtil em estudo	Lodo Residual têxtil (BORGES <i>et al.</i> , 2008)	Lodo de esgoto sanitário (BARNETO <i>et al.</i> , 2009)
C	28,09	27,2	27,16
H	5,16	4,0	4,62
N	4,82	2,86	4,91
S	1,82	0,33	1,00

Segundo *Fonts et al.* (2012), a origem, o tratamento de purificação aplicado ao efluente (principalmente lodo ativado ou filtros biológicos), a estabilização e tratamentos condicionantes aplicados ao lodo de esgoto afetam significativamente: (1) o nível de decomposição de materiais orgânicos, (2) a presença de certos constituintes, tais como materiais inorgânicos derivados de polímeros sintéticos, e também (3) a proporção relativa dos constituintes do lodo de esgoto, tais como o conteúdo de umidade. Além disso, os sistemas de tratamento de efluentes, os tratamentos de estabilização e de acondicionamento de lodos, não são padronizados nas estações de tratamento de efluentes. Por esta razão, mesmo quando usados os mesmos tratamentos, a composição de amostras de lodo de esgoto obtidas a partir de diferentes plantas de tratamento de efluentes, pode variar significativamente.

4.1.2 Análise TGA do lodo residual têxtil

As Figuras 11 e 12 apresentam as curvas de perda de massa (TGA) e da taxa de perda de massa (DTGA) para a combustão e pirólise do lodo residual têxtil.

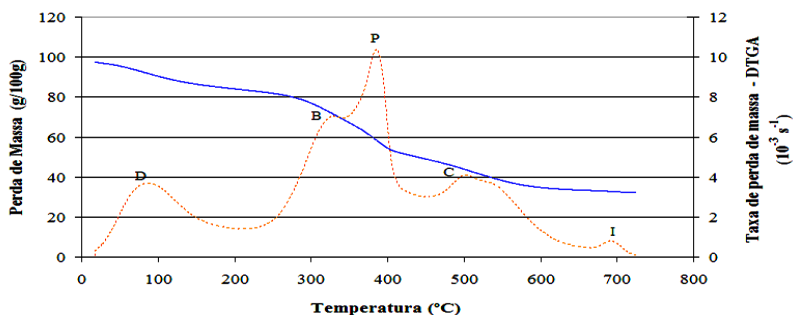


Figura 11 - Curvas TGA e DTGA para combustão do lodo residual têxtil a 20 °C/min.

Usando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, de 160 até 700 °C o lodo têxtil teve uma perda de massa de aproximadamente 55% da sua massa inicial na combustão parcial e na pirólise essa perda foi de 34%. De 25 °C aproximadamente até 160 °C é possível visualizar a perda de umidade do material para ambos os processos térmicos, caracterizando reações de desidratação do material.

Para ambos os processos térmicos observa-se a ocorrência de quatro etapas que implicam em cinco frações, embora em alguns casos duas frações possam ser combinadas conforme afirmação descrita por Barneto *et al.* (2009). Na Figura 11, cinco frações podem ser identificadas como: D, B, P, C e I. Já na Figura 12 são identificadas somente três frações, onde a fração B está combinada com a fração P e C (BPC) conforme também identificado por Borges *et al.* (2008).

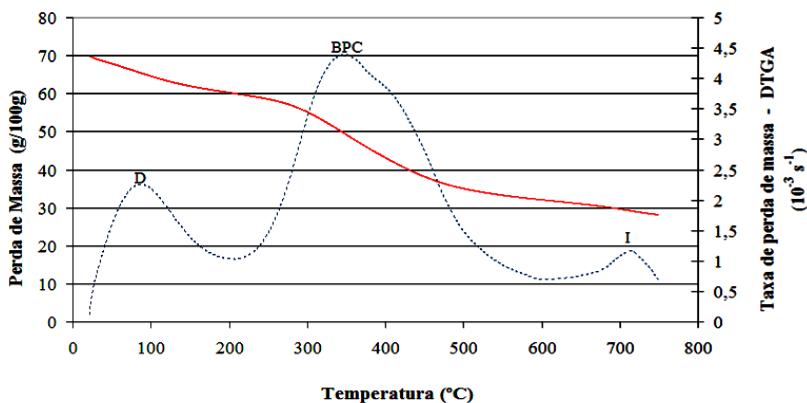


Figura 12 - Curvas TGA e DTGA para a pirólise de lodo residual têxtil a 20 °C/min.

Conforme Borges *et al.* (2008), no processo térmico de combustão até temperatura de 160 °C ocorrem reações de desidratação (fração D); de 170 a 600 °C ocorrem três estágios denominados de frações B, P e C, onde o primeiro ocorre devido, principalmente, à decomposição de uma fração pequena da amostra, ou seja, de material biodegradável com cadeia molecular mais curta e compostos semivoláteis (fração B) (entre 160 e 350 °C); o segundo devido à decomposição de uma fração maior intermediária, podendo ser referente a polímeros orgânicos presentes, provenientes da estabilização (oxidação bioquímica) do lodo, ou polímeros provenientes do lodo gerado no processo de tratamento (fração P) (entre 350 e 500°C); e o

terceiro devido à decomposição de outra fração pequena, de material de difícil biodegradabilidade, como celulose ou similares (fração C) (entre 500 e 660 °C). Acima de 660 °C, ocorre principalmente a oxidação das cinzas e redução de materiais inorgânicos (fração I).

A Tabela 5 apresenta a temperatura característica ($T_{\text{máx}}$) e a taxa de perda de massa máxima para cada fração ($V_{\text{máx}}$).

Tabela 5 - Dados característicos dos processos de combustão e pirólise do lodo têxtil.

Frações	D	B	P	C	I
Combustão					
$T_{\text{máx}}$ (°C)	93,38	333,7	388,3	507,1	698,5
$V_{\text{máx}}$ (10^{-3} s^{-1})	3,66	7,036	10,24	4,068	0,7179
Pirólise					
$T_{\text{máx}}$ (°C)	93,43		350,4		718,6
$V_{\text{máx}}$ (10^{-3} s^{-1})	2,24		4,389		1,144

O comportamento térmico para ambos os processos são próximos quanto aos valores encontrados de $T_{\text{máx}}$ e $V_{\text{máx}}$. Para o processo de combustão os maiores valores de velocidades máximas de perda de massa são encontradas nas frações B, P e C, pois nessas frações ocorre a maior taxa de perda de massa do lodo, aproximadamente 55% para uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Nestas frações, segundo o que foi concluído anteriormente, há grande decomposição de materiais orgânicos e, para o processo de pirólise, os maiores valores de velocidades máximas de perda de massa são encontradas na fração BPC, pois nessa fração ocorre a maior taxa de perda de massa do lodo, aproximadamente 34% para uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

A Figura 12 apresenta as curvas de perda de massa (TGA) para a combustão do lodo têxtil em três taxas de aquecimento distintas.

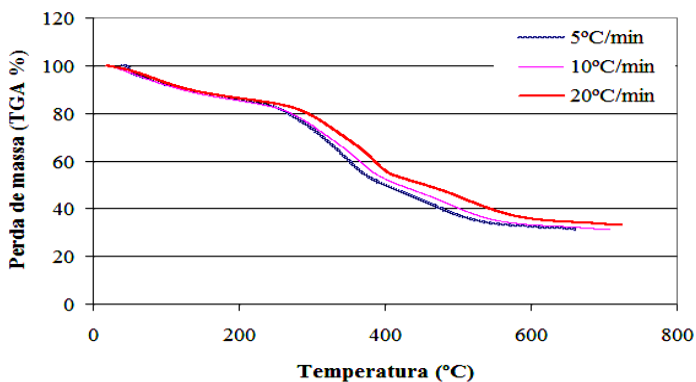


Figura 13 - Curvas de perda de massa (TGA) para a combustão do lodo têxtil em três taxas de aquecimento distintas (5 °C/min; 10 °C/min e 20 °C/min).

A perda de massa para o período de variação de temperatura 170 °C até 600 °C, para as três taxas de aquecimento, é de aproximadamente 56% da perda de massa média do lodo têxtil. Entre 170 e 350 °C, essa perda representa aproximadamente 32% da perda da massa inicial; entre 350 e 500 °C essa perda média foi de 24%. De 500 °C até 660 °C, essa perda foi de apenas 5%.

A Figura 14 apresenta as curvas de TGA e DTGA para a combustão do lodo têxtil nas três taxas de aquecimento estudadas. É possível observar que um aumento na taxa de aquecimento não modifica o formato das curvas, mas modifica o pico das curvas de DTGA. Para uma taxa de 20 °C e 10 °C/min, os picos B e P estão visualmente mais definidos.

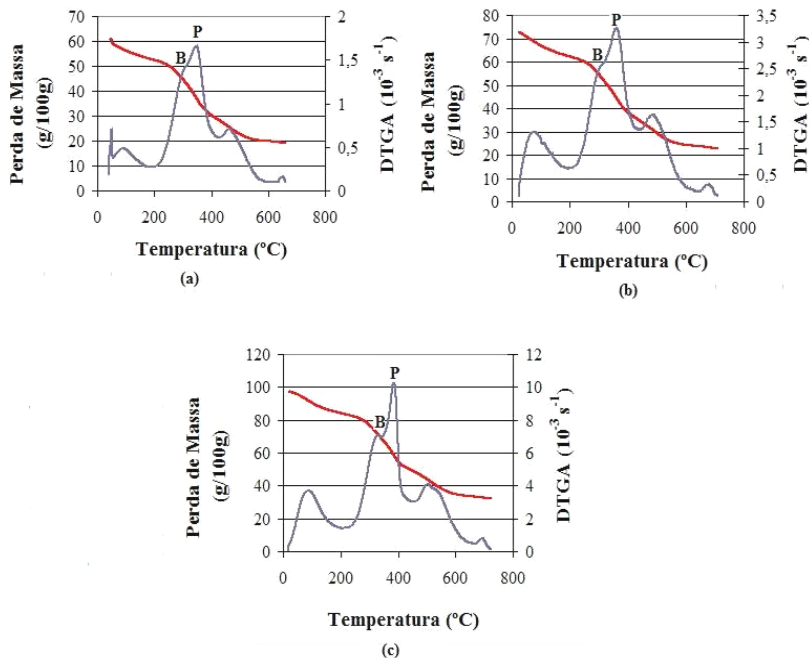


Figura 14 - Curvas TGA e DTGA para diferentes taxas de aquecimento obtidas por combustão do lodo têxtil, a) 5 °C/min; b) 10 °C/min e c) 20 °C/min.

4.1.2.1 Estudo cinético

A Figura 15 apresenta as curvas de conversão em função da temperatura. Para o cálculo da energia de ativação, os níveis de decomposição escolhidos variaram na faixa de 30% a 90% pois, nesta faixa, ocorre a maior perda de massa do material. Representou-se graficamente o logaritmo da razão de aquecimento ($\log \beta$) versus o inverso da temperatura correspondente à conversão α ($1/T$) (equação 3) a partir das três curvas apresentadas na Figura 13. Obteve-se assim uma série de retas representadas na Figura 14 (a), sendo que a inclinação de cada reta corresponde a $-0,457.E/R$ sendo $R=8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$.

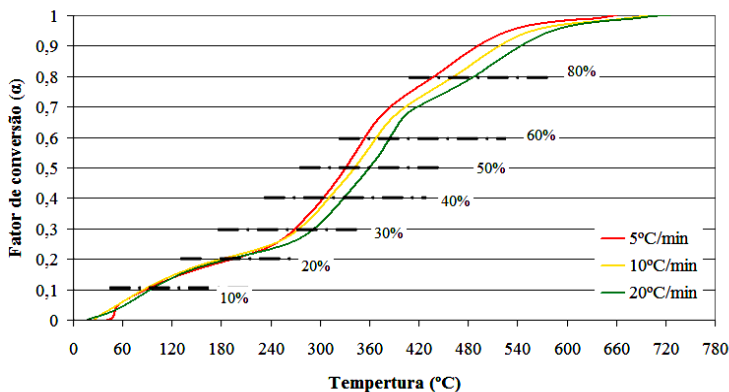
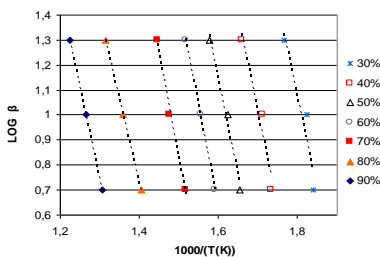
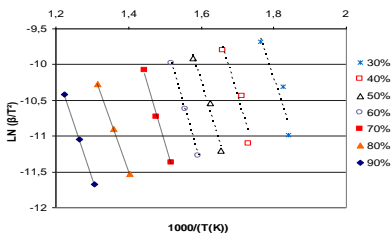


Figura 15 - Curvas de conversão do lodo residual têxtil em função da temperatura.

Para o método isoconversional, para cada conversão α , $\ln(\beta/T^2)$ foi representado graficamente como uma função de $1/T$ (equação 4) proporcionando também uma série de valores de inclinação $-E/R$, Figura 16 (b), deste modo, a energia de ativação foi obtida em função da conversão.



(a)



(b)

Figura 16 - Ajuste isoconversional para variação do fator de conversão na faixa de 30 a 90%. (a) Método FWO e (b) Método KAS.

Os valores de energia de ativação (E) e dos fatores de correlação linear (R^2) obtidos do ajuste dos pontos por equações da reta (Figura 16 (a) e 16 (b)) obtidos para ambos os métodos FWO e KAS estão apresentados na Tabela 6.

Por meio da Tabela 6 é possível observar que os valores de energia de ativação e de correlação linear obtidos por ambos os métodos, FWO e KAS, são muito próximos e isto sugere que ambos os métodos são adequados para determinação da energia de ativação.

Tabela 6 - Energias de ativação para o processo de combustão e fatores de correlação linear para as conversões de 30 a 90% obtidas pelos métodos FWO e KAS.

Fator de conversão α (%)	FWO E (kJ/mol)	R^2	KAS E (kJ/mol)	R^2
30	130,42	0,9998	124,08	0,9998
40	120,73	0,9998	114,66	0,9998
50	149,25	0,9919	145,65	0,9907
60	148,30	0,9994	145,16	0,9993
70	143,12	0,9846	140,12	0,9822
80	142,06	0,9348	139,48	0,9258
90	129,64	0,9026	127,02	0,8894

O valor de energia de ativação variou de 120,73 a 149,25 kJ/mol para a faixa de conversão de 30 a 90%. Valores próximos foram encontrados por Barneto *et al.* (2009) o qual estudou o comportamento térmico da combustão e pirólise de lodo de esgoto sanitário, onde o maior valor de energia de ativação encontrado para a combustão do lodo foi de 191,79 kJ/mol para a fração onde houve a maior perda de massa do material. Comparando esses valores com o valor de energia de ativação média obtida por Leiva *et al.* (2006), para o processo de combustão de óleos combustíveis, a qual foi de 54,3 kJ/kg, pode-se concluir que o lodo possui um alto valor de energia de ativação e isso pode atrasar a ignição do processo de combustão diminuindo a eficiência energética do processo.

4.1.3 Poder calorífico do lodo residual têxtil

Segundo a resolução nº 02/2000 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONSEMA, 2000), para que um resíduo seja utilizado na geração de energia, substituindo os combustíveis regulares como carvão mineral, gás natural, coque de petróleo, seu poder calorífico inferior deve ser maior que 2700 kcal/kg (11,30 MJ/kg), em base seca, correspondente ao valor do combustível de menor poder calorífico normalmente utilizado como combustível alternativo (casca de arroz).

Os valores de PCS e PCI obtidos para o lodo residual têxtil foram de 12,40 MJ/kg e 11,50 MJ/kg, respectivamente e assim, o lodo residual têxtil, segundo a resolução do CONSEMA (CONSEMA, 2000), poderá ser utilizado como combustível alternativo.

Borges *et al.* (2008) realizaram análises de PCS e PCI de lodo residual têxtil e obtiveram valores de 17,0 MJ/kg e 15,4 MJ/kg, respectivamente. Segundo os autores, esses valores comprovam a aplicação do lodo têxtil como combustível na geração de energia.

Apesar do lodo residual têxtil utilizado neste trabalho, apresentar uma porcentagem maior de carbono em relação ao lodo têxtil estudado por Borges *et al* (2008) conforme dados apresentados na Tabela 4, o seu valor do poder calorífico foi menor. A determinação do poder calorífico está ligada diretamente com a constituição elementar do lodo em estudo, onde o carbono e o hidrogênio, presentes em materiais voláteis, têm variações distintas com o aumento de temperatura de carbonização, além do conteúdo de umidade interferir muito na análise do poder calorífico.

4.1.4 Análise FTIR

A análise de infravermelho (FTIR) foi utilizada visando à identificação dos principais compostos presentes no lodo têxtil, bem como a comparação entre os outros tratamentos térmicos realizados: combustão (na presença de ar) e pirólise a vácuo. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 17.

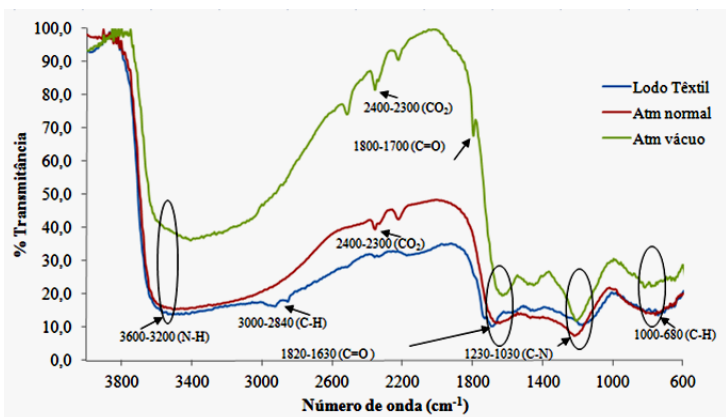


Figura 17 - Espectros de Infravermelho (FTIR) para o lodo têxtil residual sem tratamento térmico, lodo com tratamento térmico por combustão e com tratamento térmico pirólise a vácuo.

Esta análise permitiu a identificação de muitos grupos funcionais, alguns destes podem ser atribuídos à presença de proteínas e polissacarídeos como constituintes do lodo de esgoto e também encontrados no lodo proveniente da indústria têxtil (GULNAZ *et al.*, 2006). A interpretação do espectro FTIR foi baseada na revisão da literatura (GULNAZ, *et al.* 2006; ZHANG *et al.*, 2011; GUIBAUD *et al.*, 2003; LOPES e FASCIO, 2004) e alguns grupos funcionais identificados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Principais grupos funcionais observados através da análise de infravermelho.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional
3600 – 3200	N-H amidas primárias e secundárias
1800-1700	C=O ácidos carboxílicos
1700 – 1630	C=O amida terciária
1230-1030	C-N alquil-amina
1000 – 680	C-H fora do plano (Olefinas)
3000 – 2840	C-H alcano
2400 – 2300	CO ₂ atmosférico

Não foram observadas grandes alterações nos espectros dos diferentes tipos de tratamento do lodo têxtil. Entretanto algumas bandas se tornaram mais visíveis quando o lodo sofreu tratamento térmico a vácuo como a banda do CO₂ (2400-2300 cm⁻¹), dos ácidos carboxílicos (1800-1700 cm⁻¹), das amidas terciárias (1820-1630 cm⁻¹) e das alquilaminas (1230-1030 cm⁻¹).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO PARCIAL E PIRÓLISE A VÁCUO

4.2.1 Análise química elementar dos adsorventes

A Tabela 8 apresenta a análise elementar dos adsorventes obtidos por combustão e pirólise a vácuo.

Tabela 8 - Análise elementar comparativa dos adsorventes obtidos por combustão e pirólise a vácuo (% em base seca).

Elemento	Adsorvente obtido por combustão	Adsorvente obtido por pirólise a vácuo	Adsorvente obtido por pirólise (TAY <i>et al.</i> , 2001)	Adsorvente obtido por pirólise (CHEN <i>et al.</i> , 2002)
C	19,77	13,88	43,20	39,90
H	2,13	1,51	1,95	1,90
N	2,79	2,49	3,50	4,40
S	0,00	0,00	*NI	*NI

*NI = não informado.

Chen *et al.* (2002) prepararam adsorvente ativando um lodo de esgoto por digestão anaeróbio com cloreto de zinco (ZnCl₂) e posteriormente, fazendo a pirólise a uma temperatura de 500 °C por 120 min em atmosfera de nitrogênio. O adsorvente carbonoso tendo como precursor o lodo de esgoto, apresentou propriedades químicas próximas ao adsorvente obtido também por pirólise por Tay *et al.* (2001). Os autores realizaram uma comparação entre o lodo aeróbio e o anaeróbio, precursores usados na obtenção de adsorventes carbonosos por pirólise a vácuo a temperatura de 650 °C por 120 min em atmosfera de nitrogênio. A diferença no conteúdo de carbono presente em ambos foi de somente 7,64%, conforme dados apresentados na Tabela 8. Este comportamento pode ser explicado pela composição química elementar dos lodos estudados serem próximas.

Comparando os valores de C, H, e N analisados para os adsorventes obtidos por pirólise, verifica-se uma diferença na porcentagem de carbono, a qual é inferior para o adsorvente obtido por pirólise neste trabalho, pois o lodo de esgoto utilizado por Tay *et al.* (2001), em seu trabalho, apresentou uma porcentagem maior de carbono (36,53%), de hidrogênio (5,76%) e de nitrogênio (5,31%) inicialmente em relação a porcentagem de carbono (28,09%), de hidrogênio (5,16%) e de nitrogênio (4,82%), analisados inicialmente para lodo residual têxtil em estudo (Tabela 4).

Por meio da Tabela 8 é possível também observar a diferença no teor de C, H e N quando os adsorventes obtidos por combustão e pirólise a vácuo neste trabalho são comparados. No processo de pirólise houve uma redução de 30% de carbono e hidrogênio e 10% de nitrogênio. O percentual desses elementos é maior para o adsorvente obtido por combustão e isso é atribuído devido à liberação de voláteis formados durante a pirólise, reduzindo o teor de carbono do adsorvente obtido por este processo (BANSAL *et al.*, 1988). Nos resultados de Tay *et al.* (2001) e Chen *et al.* (2002) foi verificado um enriquecimento de material carbonoso no adsorvente obtido por pirólise.

4.2.2 Análise FTIR do bio-óleo

Os óleos de pirólise são uma mistura complexa de compostos orgânicos com uma variedade grande de compostos químicos. Os componentes identificados no lodo de esgoto estudado por Domínguez *et al.* (2005), por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG-MS) podem ser agrupados nas seguinte classes:

Compostos monoaromáticos: benzeno, derivados de alquilbenzeno, benzenoacetona, piridina, metil piridina e fenóis; **Compostos alifáticos:** 1-alquenos, n-alcanos e seus metil derivados com um número de ligações carbônicas de C₁₀ to C₁₈; **Hidrocarbonetos oxigenados pesados:** ácidos carboxílicos (RCOOH) e ésteres (RCOOR'); **Compostos Nitrogenados:** nitrilas (RCN) e amidas (RCONH₂), onde R e R' são cadeias alifáticas longas com C₁₂, C₁₄, C₁₆ e C₁₈ átomos de carbono; **Esteróides:** colestano, colestadieno, alquilcolestano e colesteno; **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs):** quinolina, 1H-ideno, metil-1H-indeno, naftaleno, metilnaftaleno, acenaftileno e fenantreno.

Dominguéz *et al.* (2004) caracterizaram lodo de esgoto por FTIR. O espectro mostra a presença de O-H, N-H, hidrogênio alifático, C=O de ésteres e amidas e grupos C-O e C-O-C.

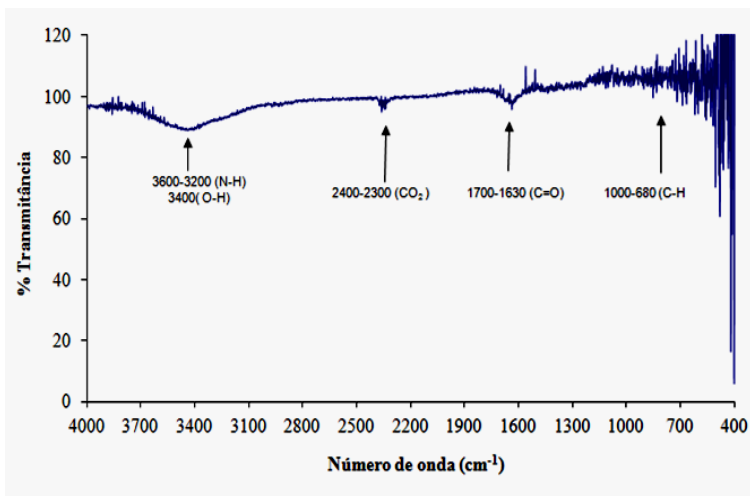
Pokorna *et al.* (2009) avaliaram a produção de líquidos pirolenhosos obtidos na pirólise a 500 °C de três tipos de lodos de esgoto. Os resultados mostraram que os óleos obtidos predominantemente contêm ácidos graxos e compostos nitrogenados. Da análise FTIR realizada foi possível identificar a presença de bandas largas intensas de ligações intermoleculares de hidrogênio de O-H vibrando na frequência de 3400 cm^{-1} podendo ser atribuída a vibração de ligações -OH de compostos contendo grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos. A presença de ácidos carboxílicos é confirmada pela banda de absorção relativa a absorção de C=O por volta de 1700 cm^{-1} . Absorção devido à vibração do C-O também foi encontrada entre 1300 e 900 cm^{-1} .

Muitos dos ácidos carboxílicos identificados possuem longas cadeias de átomos de carbono. Foram identificados também por análise FTIR a presença de aminas e amidas não N,N-dissubstituídas na banda de absorção por volta de 3200 cm^{-1} (ligações N-H). A presença de amidas secundárias é confirmada pela banda de absorção em 1570-1530 cm^{-1} . A janela espectral 1500-1680 cm^{-1} pode ser atribuída aos fenóis e amidas devido a absorção das ligações C-O e C-N, respectivamente. Os principais compostos nitrogenados encontrados na pirólise dos lodos de esgotos podem ser atribuídos às amidas secundárias. O espectro FTIR também fornece a indicação da presença de nitrilas (C \equiv N) na região espectral de 2260-2210 cm^{-1} . Essas nitrilas são formadas pelas reações de desidratação de ligações peptídicas presentes nas frações proteicas do lodo de esgoto. Longas cadeias de carbono alifáticas foram verificadas na faixa de 3000-2800 cm^{-1} , referentes às vibrações das ligações C-H bem como a deformação de bandas entre 1470 e 1430 cm^{-1} e vibração das ligações CH₂ a 722 cm^{-1} . Muitas dessas ligações alifáticas de carbono são porções estruturais de ácidos graxos. As bandas de absorção na região espectral de 3100-3000 cm^{-1} (vibração da ligação sp² C-H) pode ser relatada pela aromaticidade e insaturação do bio-óleo.

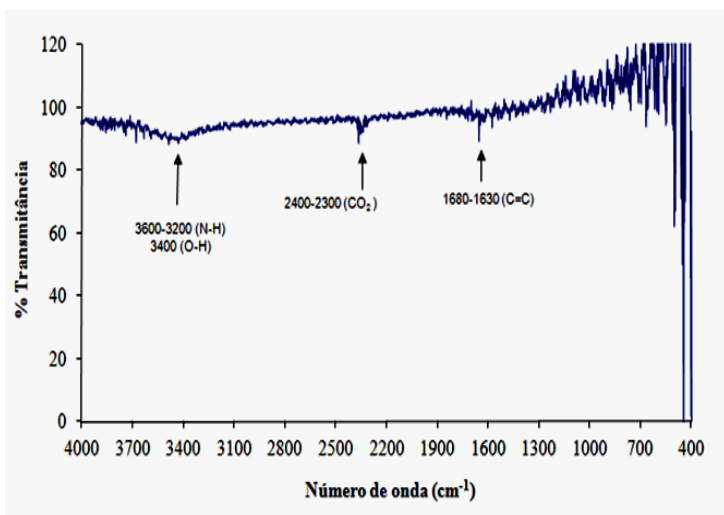
Mocelin (2007), a qual pirolisou lodo de esgoto sanitário e realizou a análise FTIR do bio-óleo obtido no processo, observou quatro bandas de interesse no espectro obtido na análise FTIR. 1^a: região espectral de 2950 a 2851 cm^{-1} relacionada a vibração das ligações C-H relacionada aos hidrocarbonetos alifáticos; 2^a e 3^a: região espectral de

1750 a 1500 cm^{-1} relacionada a carbonila de ácido carboxílico e 4ª: região espectral de 1250 cm^{-1} relacionada a vibração da deformação angular C-H.

O resultado das análises FTIR para as diferentes frações do bio-óleo obtidos no processo de pirólise do lodo residual têxtil em estudo, são apresentados na Figura 18.



(a)



(b)

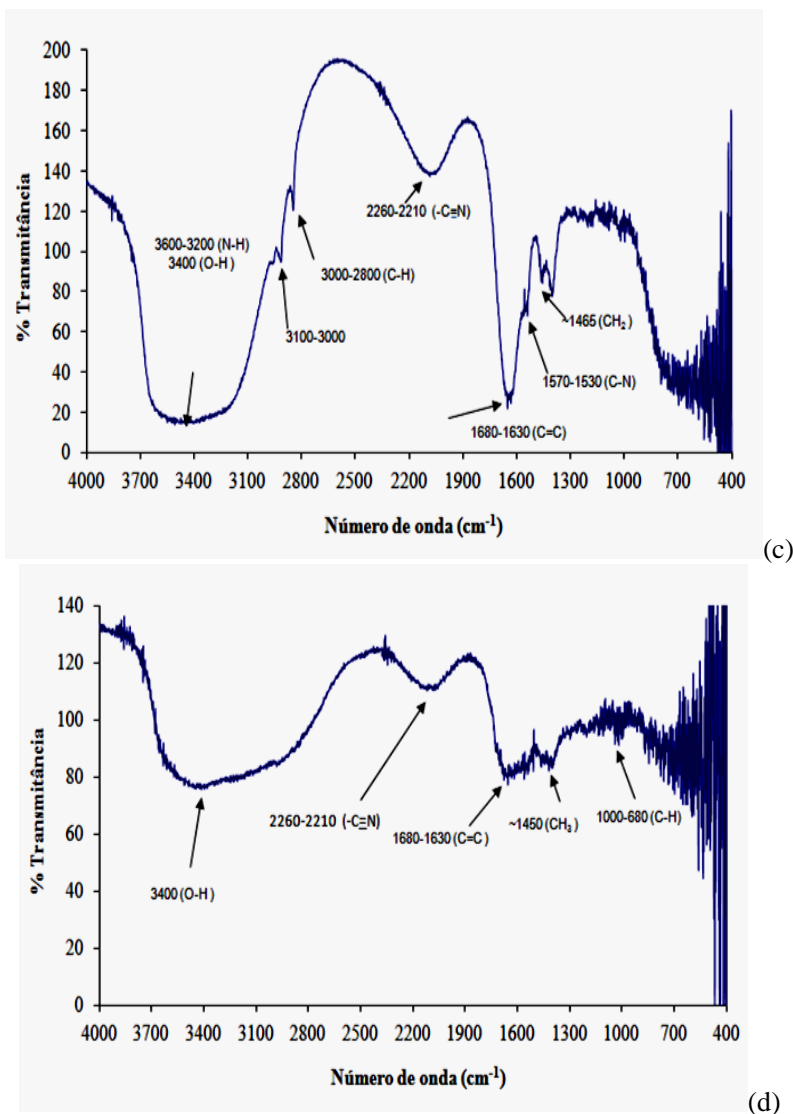


Figura 18 – Espectros da análise FTIR para a) primeira fração do bio-óleo, b) segunda fração do bio-óleo, c) terceira fração do bio-óleo, d) quarta fração do bio-óleo.

As duas primeiras frações (Figura 18 a e b) apresentaram caracterização semelhante quanto a presença de grupos funcionais




orgânicos, apresentando grupos funcionais de compostos como amidas, ácidos carboxílicos e alcenos. A terceira e a quarta fração (Figura 18 c e d) já possuem um número maior de grupos funcionais identificados como $-C\equiv N$, ligações C-H de cadeias alifáticas, alcanos além dos mesmos grupos funcionais apresentados nas duas primeiras frações como grupos carboxílicos e grupos característicos de amidas e alcenos.

O resultado das análises de FTIR obtida para a terceira fração do bio-óleo em estudo é semelhante ao resultado apresentado por Pokorna *et al.* (2009), reforçando a presença de ácidos carboxílicos provindos de longas cadeias de ácidos graxos, de ligações duplas (C=C) caracterizando a insaturação do bio-óleo, além da presença de nitrilas formadas pelas reações de desidratação de ligações peptídicas presentes nas frações proteicas do lodo residual têxtil.

4.2.3 Poder calorífico do bio-óleo

A Tabela 9 indica os valores de PCS e PCI das amostras apresentadas na Figura 6. Por meio dos resultados é possível verificar o baixo valor do poder calorífico superior e inferior encontrado para a terceira e quarta fração quando comparados aos valores obtidos por Mocelin (2007), Suzuki *et al.* (1988) e Inoue *et al.* (1996) descritos abaixo. Isso pode ser justificado pelo fato do emprego de diferentes metodologias para análise de PCS e PCI da fração orgânica do bio-óleo.

Tabela 9 – Dados de PCS e PCI das diferentes frações do bio-óleo.

Parâmetros	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Fração 1 e Fração 2 	-	-
Fração 3 	3,27	1,84
Fração 4 	6,04	4,77

Em vários trabalhos encontrados na literatura, não se observa a separação do líquido em frações e isso pode ser explicado, segundo Fonts *et al.* (2012), devido à influência de vários parâmetros, dentre eles se pode citar a influência da temperatura de pirólise, da composição química do lodo de esgoto, assim como, do conteúdo de água presente no mesmo. Este último parâmetro influencia enormemente em outras propriedades importantes do bio-óleo como a homogeneidade deste óleo, a estabilidade da fase líquida, o valor do poder calorífico e a viscosidade como já citado no Capítulo 2, item 2.2.1.1.

O alto conteúdo de água presente no lodo residual têxtil em estudo (10% em base seca), favorece a instabilidade do líquido, assim o mesmo é separado em várias fases, diminuindo o poder calorífico e a viscosidade do mesmo quando comparado aos trabalhos realizados por Mocelin (2007), Suzuki *et al.* (1988) e Inoue *et al.* (1996).

Porcentuais de conversão e poder calorífico semelhantes, 11% e 37-39 MJ/kg, respectivamente, foram obtidos por Inoue *et al.* (1996), que pirolisaram lodo de esgoto (48 % de matéria orgânica), em um

reator com capacidade de cinco (5) toneladas/ dia (300 °C e pressão 10 MPa).

Comparando os valores de poder calorífico apresentados na Tabela 9 com os valores citados por Inguanzo *et al.* (2002), apresentados na Tabela 1, conclui-se que a terceira e quarta fração do bio-óleo podem ser usadas como combustível alternativo quando comparado à todos os tipos de combustíveis apresentados na Tabela 1 (variação de poder calorífico de 1 a 45,5 MJ/kg), desde que seja usada uma nova metodologia para condensação dos gases de pirólise, conforme citado por Gil-Lalaguna *et al.* (2010), visando a redução do conteúdo de água do bio-óleo visto que as frações 1 e 2 e 3 apresentam aproximadamente 40% em massa de água e componentes hidrossolúveis presentes neste líquido.

Pode acontecer um aumento no conteúdo de água no bio-óleo em relação à umidade inicial do lodo residual têxtil. Esta fração será maior do que o conteúdo de umidade quando a pirólise ocorrer em temperaturas inferiores a 600 °C devido à quebra de grupos funcionais da matéria volátil (reações de desidratação) (MENÉNDEZ *et al.*, 2004).

Segundo dado apresentado em Vasques *et al.* (2009), o conteúdo de umidade do lodo é de 10% em base seca e somente as frações 1 e 2 já representam aproximadamente 20% em massa de água e componentes hidrossolúveis presentes na amostra de lodo.

4.2.4 Análise dos gases de queima

Como não existem padrões aplicáveis pelo CONAMA (CONAMA, 2006) e nem pela Legislação do Estado de Santa Catarina (FATMA, 1981) para os processos de combustão parcial (gaseificação) e pirólise a vácuo do lodo em estudo nas condições de processo estabelecidas, optou-se por seguir os padrões de emissão aplicáveis pela NBR 11175 (ABNT, 1990). Estes resultados servem apenas como um indicativo qualitativo das emissões geradas visto que a NBR 11175 estabelece padrões de emissão de gases oriundos da incineração de sólidos perigosos considerados para amostragens de gases de saída pós-combustão parcial em temperaturas superiores a 1200 °C. O lodo residual têxtil é considerado um resíduo sólido Classe IIA, não perigoso e não inerte, segundo a NBR 10004 de 30 de novembro de 2004 (ABNT, 2004), a qual estabelece parâmetros de classificação de resíduos sólidos, logo, os resultados de emissão encontrados para a

combustão parcial e pirólise do lodo em estudo, podem ser comparados com os limites de emissão estipulados pela NBR 11175 (ABNT, 1990).

Esses gases originam-se de possíveis compostos sulfurados ou nitrogenados devido à própria composição final do lodo residual têxtil em estudo, seja em função dos corantes ou do próprio processo de beneficiamento têxtil. Outro composto importante a ser detectado é o CO. Este gás é considerado tóxico principalmente por reduzir a capacidade da hemoglobina em transportar oxigênio e, origina-se principalmente da combustão incompleta no interior do reator e de queima de material orgânico (SENAI-SC/LANAT, 2008 e BORGES, 2008).

Considerando a baixa concentração dos elementos nitrogênio e enxofre, apresentada pelo lodo residual têxtil analisado por análise elementar, conforme dados apresentados na Tabela 4, previa-se que as emissões gasosas geradas apresentariam baixo teor dos poluentes NO₂ e SO₂, fato confirmado pelos resultados alcançados com a queima do lodo residual têxtil conforme apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Concentração dos gases liberados nos processos de combustão e pirólise a vácuo do lodo residual têxtil.

Processos de queima	T do gás (°C)	Gases analisados							
		% O ₂	% CO ₂	CO (ppm)	% CO ₂ IV (Infravermelho)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NOx (ppm)	SO ₂ (ppm)
Pirólise	28,05	21,02	*ND	116,00	0,68	5,00	*ND	5,00	4,50
Combustão	152,45	20,14	0,35	134,50	1,74	28,50	*ND	28,50	48,00
Combustão (Borges (2008))	*NI	15,56	192,00 (ppm)	216,00	*ND	8,00	*ND	8,00	*ND

*ND = não detectado.

*NI = não informado.

Avaliando-se separadamente as quantidades emitidas de cada gás para ambos os processos de combustão e pirólise, observa-se a alta concentração de monóxido de carbono em relação à dióxido de carbono, demonstrando que a combustão foi incompleta, resultado esperado visto não ter sido possível realizar o controle das condições operacionais do sistema de combustão. Segundo Inguanzo *et al.* (2002), as análises da composição dos produtos do gás de pirólise mostram que CO₂, CO, H₂, O₂, N₂ e CxHy são os principais componentes gerados durante o processo de pirólise. Em baixas temperaturas de pirólise, 250-350 °C, o CO₂ é a espécie gasosa dominante e o N₂ também está presente.

Aumentando-se a temperatura de pirólise para 800 °C, verifica-se uma diminuição na concentração de CO₂ e um aumento na concentração de CO, assim, comparando com os dados obtidos neste trabalho, observa-se o mesmo comportamento, pois a pirólise foi realizada a 530 °C, temperatura esta já considerada alta. Os dados de concentração

de CO₂ obtidos por Inguanzo *et al.* (2002), para a temperatura de pirólise de 550 °C foi de 2% e para o gás de pirólise analisado neste trabalho, foi de 0,35%.

Borges (2008) também detectou alta concentração de CO no gás de combustão de sua amostra de lodo (216 ppm), atribuindo o resultado à uma influência negativa da carga inorgânica contida nas amostras. Outro ponto relevante a ser considerado, é que as amostras estavam em recipiente do tipo cadinho, dificultando um maior contato do oxigênio com o material de queima. Em escala industrial, a queima é realizada, normalmente, em leitos fluidizados, o que permite maior homogeneidade da amostra com a atmosfera.

Com relação aos gases NO, NO₂ e SO₂, a baixa concentração para a pirólise, sendo zero para o NO₂, comparando-se com o CO, reflete a menor concentração dos elementos nitrogênio e enxofre na composição das amostras conforme apresentado na Tabela 4, a qual apresenta, para o lodo residual têxtil, uma concentração de nitrogênio de 4,82% e de enxofre de 1,82%. Este comportamento também foi identificado por Borges (2008) quando realizou a combustão de lodo residual têxtil conforme dados apresentados na Tabela 10.

Uma análise comparativa desses resultados com os padrões de emissão para CO, SO₂ e NO₂, gerados por processos de combustão de resíduos sólidos perigosos, segundo a NBR-11175 (ABNT, 1990), mostra que é possível apenas supor as emissões geradas na queima de lodo. As concentrações de CO ultrapassaram os limites estabelecidos pela NBR-11175 (ABNT, 1990) quando corrigidas para 7% de O₂. A concentração de CO corrigida para 7% de O₂ encontrada foi de 2194,0 ppm para o processo de combustão e de 1899,41 ppm para o processo de pirólise (Limite CO = 500 ppm, corrigido a 7% de O₂).

A concentração de SO₂ corrigida para 7% de O₂ foi de 2210,0 mg/Nm³ para o processo de combustão e de 207,0 mg/Nm³ para o processo de pirólise (Limite SO₂ = 280 mg/Nm³, corrigido a 7% de O₂) sendo possível concluir que, para o processo de pirólise, tem-se a concentração dentro do limite estabelecido pela NBR-11175 (ABNT, 1990).

Para ambos os processos térmicos, a concentração de NO_x (medido como NO₂) não foi detectada pelo equipamento analisador de gases, concluindo que este gás não foi liberado nos processos térmicos, estando de acordo com o limite estabelecido pela NBR-11175. Limite

máximo de emissão deste de 560 mg/Nm^3 corrigido a 7% de O_2 (ABNT, 1990).

No entanto, devido à necessidade de maior controle das condições operacionais da combustão conduzida neste estudo, estes resultados servem apenas como um indicativo qualitativo preliminar das emissões geradas.

4.2.5 Titulação Potenciométrica dos adsorventes em estudo

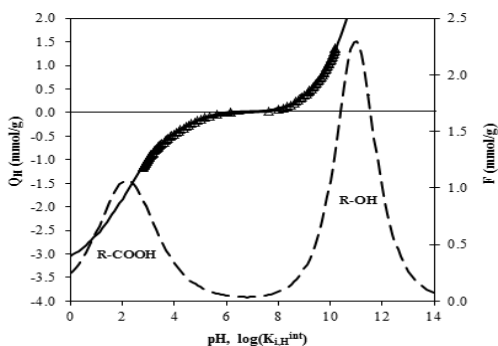
Dos dados de titulação potenciométrica, é possível fazer uma determinação qualitativa e quantitativa da natureza e do número de sítios ativos presentes na superfície dos adsorventes (Costa *et al.*, 2010). Um modelo que considera uma distribuição contínua de grupos (equação (7)) na partícula, foi usado para ajustar os dados experimentais. Somente dois tipos de ligantes foram considerados, são eles: grupos carboxílicos e grupos hidroxílicos.

A Figura 19 (a) e (b) apresenta os resultados experimentais e curvas teóricas referentes aos experimentos de titulação potenciométrica para a força iônica de 0,1M. Segundo Puziy *et al.*, 2004, as isotermas de sorção de prótons por adsorventes carbonosos podem ter valores positivos e negativos de adsorção Q_H , conforme observa-se na Figura 19.

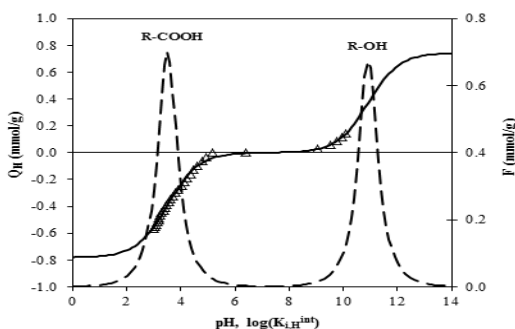
Os resultados revelam que os valores aparentes do pK_a estão entre o limite de $3,0 < \text{pH} < 5,0$, onde os grupos carboxílicos geram uma carga negativa na superfície do adsorvente, o que acaba dificultando a interação eletrostática com corantes reativos, os quais possuem grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3^-$) em sua molécula (Vasques *et al.*, 2011). Os grupos hidroxílicos geram uma carga positiva sobre a superfície do adsorvente e isto facilita a interação dos grupos sulfônicos com o adsorvente.

Os valores positivos de sorção significam associação de prótons e os valores negativos correspondem a passagem de prótons dentro da solução via dissociação de grupos ácidos de superfície. Conforme se pode observar na Figura 19, o modelo contínuo se ajustou adequadamente aos dados experimentais. A boa simulação dos dados experimentais com o modelo pressuposto é corroborado com os altos coeficientes de regressão linear obtidos conforme apresentados na Tabela 11.

A Figura 19 (a) e (b) também apresenta a função de distribuição $F = \sum_i f_i(\log K_{i,H}^{int}) Q_{max,i}$ versus $\log K_{i,H}^{int}$ para os adsorventes obtidos por combustão parcial e pirólise a vácuo (onde $f_i(\log K_{i,H}^{int})$ representa a função de distribuição Sips para os grupos carboxílicos e hidroxílicos com total de cargas de $Q_{max,1}$ e $Q_{max,2}$, respectivamente). Dois picos correspondentes aos grupos carboxílicos e hidroxílicos podem ser observados na Figura 19 (a) e (b). O parâmetro $pK'_{i,H}$ (com $i=1,2$) é o valor da abscissa para a função de distribuição máxima para cada grupo funcional.



(a)



(b)

Figura 19 - Dados experimentais e curvas do modelo da titulação potenciométrica dos adsorventes obtidos por combustão parcial (a) e pirólise a vácuo (b) e, função de distribuição de afinidade para íons hidrogênio *(F).

* ($F = \sum_i f_i(\log K_{i,H}^{int}) Q_{max,i}$). Δ - dados experimentais, — modelo contínuo, ---- distribuição Sips.

Os espectros infravermelhos dos adsorventes obtidos por combustão e pirólise, apresentados na Figura 17 confirmam a heterogeneidade dos adsorventes e evidenciam a presença de diferentes picos característicos de acordo com a possível presença de grupos amida e carboxílicos e a titulação potenciométrica evidencia a presença desses grupos.

A estrutura dos adsorventes são caracterizadas por diferentes grupos ácidos fracos que são dissociados nessa faixa de pH (3-10) tais como o grupo carboxílico, conforme também observado por Pagnanelli *et al.* (2004) e Strelko Jr. *et al.* (2002).

A Tabela 11 apresenta os parâmetros ajustados ao modelo contínuo, obtidos por regressão não-linear.

Tabela 11 - Parâmetros ajustados.

Parâmetros	Adsorvente obtido por combustão 0,1M	Adsorvente obtido por pirólise 0,1M
$Q_{\max,1}$	3,4±0,5	0,78±0,06
pk_1	2,2±0,2	3,5±0,1
$Q_{\max,2}$	5,0±0,9	0,7±0,2
pk_2	11,0±0,2	11±1
$m_{H,1}$	0,46±0,02	0,75±0,05
$m_{H,2}$	0,57±0,02	0,7±0,2
R^2	0,999	0,996

A partir dos resultados apresentados na Tabela 11, é possível verificar que a concentração de grupos hidroxilas é maior para o adsorvente obtido por combustão e para o adsorvente obtido por pirólise, não se verifica uma diferença significativa quanto a concentração de grupos ácidos e básicos presentes na superfície deste adsorvente. A concentração de grupos ácidos e básicos é diferenciada quando comparada entre os adsorventes conforme apresentado na Figura 20.

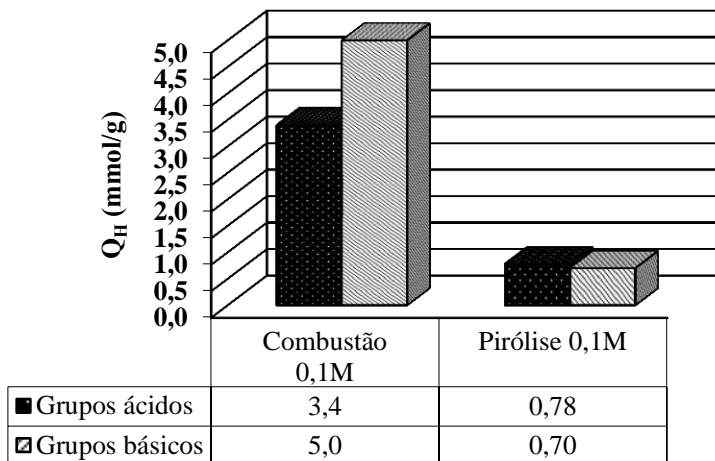


Figura 20 - Distribuição comparativa do total de grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos adsorventes.

O adsorvente obtido por combustão apresenta um total de grupos ácidos $Q_{max,1} = 3,4$ mmol/g e de grupos básicos, $Q_{max,2} = 5,0$ mmol/g e, para o adsorvente obtido por pirólise o total de grupos ácidos $Q_{max,1} = 0,78$ mmol/g e de grupos básicos, $Q_{max,2} = 0,70$ mmol/g.

Observa-se uma diminuição dos grupos ácidos e básicos para os adsorventes obtidos por pirólise, pois no processo de pirólise há uma redução no conteúdo de oxigênio refletindo em uma diminuição da concentração de grupos oxigenados presente na superfície do adsorvente. Este comportamento também foi observado por Inguanzo *et al.* (2002), que pirolisou lodo de esgoto sanitário e também verificou esta diminuição na concentração de grupos ácidos na superfície do sólido residual carbonoso obtido ao final do processo de pirólise realizado em diferentes temperaturas.

No trabalho de Puziy *et al.* (2002), carvões ativados sintéticos foram oxidados utilizando ácido fosfórico. Estes carvões foram caracterizados por análise elementar, medida da capacidade de troca de cátions, espectroscopia de infravermelho e titulação potenciométrica. Os resultados indicaram que os carvões possuem caráter ácido com a presença de grupos de ácidos carboxílicos (pK_a 4,0-4,7), fenólicos (pK_a acima de 9,0) e de mais grupos ácidos devido a presença de fósforo presente no tratamento dos carvões com ácido fosfórico (pK_a 1,4-1,8). A

média da concentração de cargas dos grupos totais ácidos presentes nos carvões tratados com ácido fosfórico foi de 2,1850 mmol/g, valor este próximo ao encontrado para o adsorvente obtido por combustão neste trabalho.

Martín-Lara *et al.* (2010) estudaram as características do bagaço da cana-de-açúcar como material residual biosorvente de metais de soluções aquosas em sistemas em batelada. A titulação potenciométrica foi utilizada para quantificar os grupos ácidos e básicos presentes na superfície do biosorvente. A titulação revelou dois diferentes tipos de sítios presentes que provavelmente correspondem aos grupos carboxílicos e grupos aminas. Obteve-se valores de pKa entre 3,0 e 5,0 correspondendo a presença de grupos carboxílicos. Os outros grupos funcionais foram encontrados próximos ao pH 10 e estes podem estar relacionados aos grupos básicos como aminas secundárias e terciárias tituladas juntamente com os grupos fenólicos. A média do total de grupos ácidos encontrados nas amostras de biosorventes foi de 0,1525 mmol/g e a média do total da concentração de grupos básicos encontrados foi de 0,1130 mmol/g.

Contescu *et al.* (1997) investigaram a acidez de superfície de vários carvões ativados usando o método da titulação de Boehm e o método da titulação potenciométrica. Um dos carvões (diâmetro de partícula menor que 0,18 mm) foi oxidado com uma solução de ácido nítrico 5 N. A quantidade total de cargas de superfície ácida obtida por titulação potenciométrica deste carvão para uma distribuição ácida de pK variando entre 3,0 e 9,9 foi de 2,72 mmol/g, valor também próximo ao encontrado para o adsorvente obtido por combustão neste trabalho (Tabela 11).

É importante notar que o parâmetro $m_{H,i}$ ($m_{H,1}$ referente aos grupos carboxílicos e $m_{H,2}$ referente aos grupos hidroxilas) é uma medida da heterogeneidade global, em que se inclui heterogeneidade química e repulsões eletrostáticas. À medida que se aumenta o valor de $m_{H,1}$ ou $m_{H,2}$, a heterogeneidade diminui, isto é, os sítios ativos apresentam constantes de afinidade intrínsecas muito próximas, o que nos permite identificá-los como um grupo menos heterogêneo. Valores baixos de $m_{H,1}$ ou $m_{H,2}$ correspondem a uma maior distribuição e também uma maior heterogeneidade dos grupos. Para o adsorvente obtido por combustão, os valores de $m_{H,1}$ são menores que os valores de $m_{H,2}$, conforme apresentado na Tabela 11 e na Figura 19 (a), então é possível concluir que os grupos carboxílicos presentes no adsorvente

são mais escassos e mais heterogêneos que os grupos hidroxílicos presentes. Os grupos hidroxílicos, por sua vez, são menos heterogêneos e mais abundantes, já para para o adsorvente obtido por pirólise a vácuo, não identifica-se uma diferença significativa quanto a quantidade de grupos e heterogeneidade de grupos ácidos e básicos presentes na superfície deste adsorvente.

Os adsorventes se caracterizam por duas regiões principais de capacidade tamponante nas zonas de pH compreendidas entre 0,0 e 6,0 e entre 8,0-14,0 para os adsorvente obtido por combustão (Figura 19 (a)) e para o adsorvente obtido por pirólise (Figura 19 (b)). De acordo com Martín-Lara (2009), a primeira região pode corresponder aos grupos carboxílicos e a segunda, aos grupos hidroxílicos de fenóis.

Outro dado importante que deve ser levado em consideração é um índice conveniente que revela a propensão da superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga elétrica líquida da superfície seja zero. Para Puziy *et al.* (2204), o ponto de intersecção da isoterma com o eixo do pH (Figura 21) corresponde ao ponto de carga zero (pH_{zpc}) no qual o valor do potencial de adsorção de determinados íons (prótons e hidroxilas) é o mesmo.

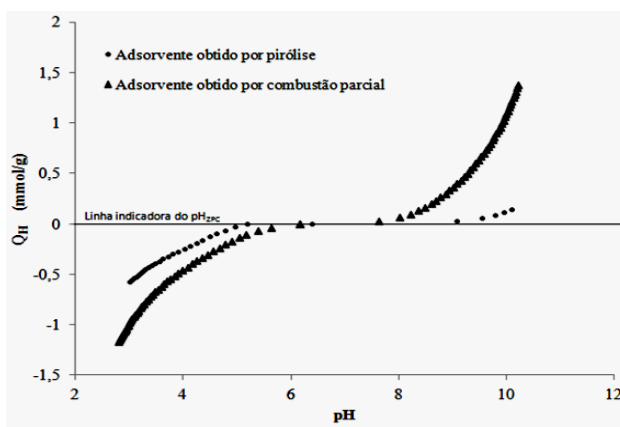


Figura 21 - Indicação do ponto de carga zero (pH_{zpc}) para os adsorventes em estudo.

Valores de pH inferiores ao pH_{zpc} indicam que a carga superficial é positiva e portanto a adsorção de ânions é favorecida. Para valores de pH superiores ao pH_{zpc} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS *et al.*, 2000). Então, conclui-se que a

carga superficial dos adsorventes em estudo é positiva, pois o pH dos adsorventes carbonoso e pirolisado ($pH_{ads.}$) medido foi de aproximadamente 6,16 e 5,19 respectivamente, e o ponto de carga zero (pH_{zpc}) dos adsorventes foi de 6,5025 e de 6,6078 respectivamente, valores estes apresentados na Figura 22. A carga positiva favorece a adsorção de corantes reativos que possuem grupos sulfônicos em suas moléculas conforme já constatado por Vasques *et al.* (2011).

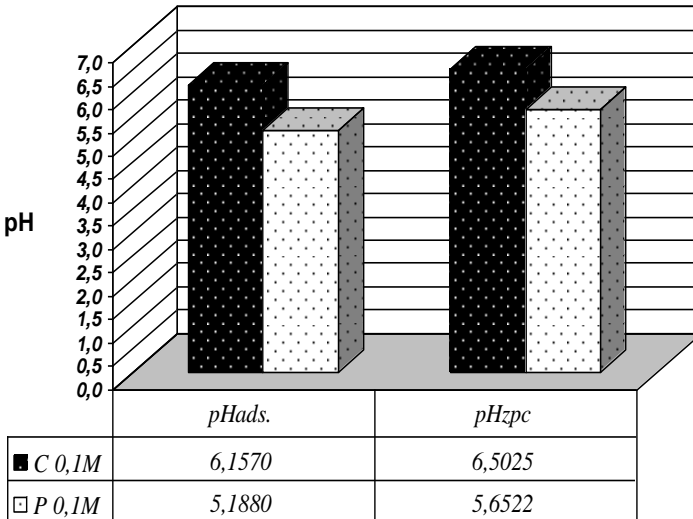


Figura 22 - pH dos adsorventes ($pH_{ads.}$) carbonoso (C) e pirolisado (P) e seus pontos de carga zero (pH_{zpc}).

4.3. APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES OBTIDOS POR COMBUSTÃO E PIRÓLISE A VÁCUO

4.3.1 Aplicação dos adsorventes em pó na remoção de corante reativo têxtil

A Figura 23 apresenta o comportamento cinético de degradação e adsorção do corante reativo em estudo obtidas para os reatores com e sem adsorvente (somente biológico) obtido por combustão e para os reatores com e sem adsorvente (somente biológico) obtido por pirólise a vácuo.

Segundo o comportamento cinético de degradação e adsorção obtido para um período (3 dias) apresentada na Figura 23, foi possível concluir que houve uma maior remoção do corante para o reator utilizando o adsorvente obtido por pirólise a vácuo, onde a concentração de corante foi reduzida em 99,52%, já para o reator utilizando o adsorvente obtido por combustão, essa redução foi de apenas 58,19% para o mesmo período de análise. Para os reatores bilógicos, houve uma redução de 61,13%, utilizando-se o adsorvente obtido por pirólise e de 34,17%, utilizando-se adsorvente obtido por combustão.

Como a metodologia de amostragem para análise do COT e COD foi diferente para os reatores, conseguiu-se obter somente uma curva de comportamento cinético de remoção de COD para o reator onde foi utilizado o adsorvente obtido por pirólise a vácuo. Para o outro reator utilizando-se o adsorvente obtido por combustão, obteve-se uma curva de comportamento cinético de remoção de COT, cuja medida está relacionada não só ao carbono orgânico dissolvido presente na amostra, mas também com o carbono originado pela presença dos microrganismos.

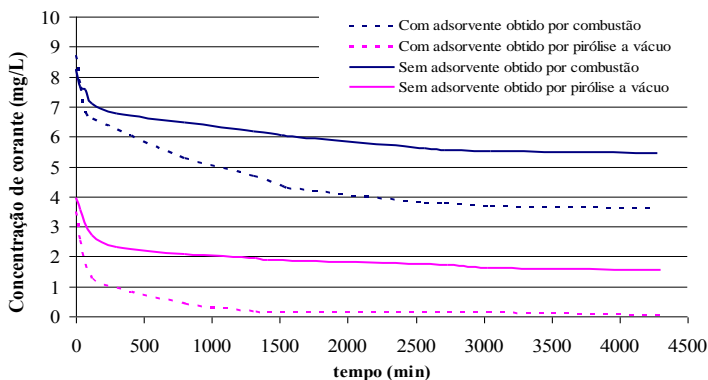


Figura 23 – Curvas de comportamento cinético de degradação e adsorção do corante reativo em estudo obtidas para os efluentes tratados nos reatores com e sem adsorvente (somente biológico) obtido por combustão e para os efluentes tratados nos reatores com e sem adsorvente (somente biológico) obtido por pirólise a vácuo.

A Figura 24 apresenta o comportamento cinético de remoção de COD para os reatores utilizando-se o adsorvente obtido por pirólise a vácuo e somente lodo biológico (sem adsorvente).

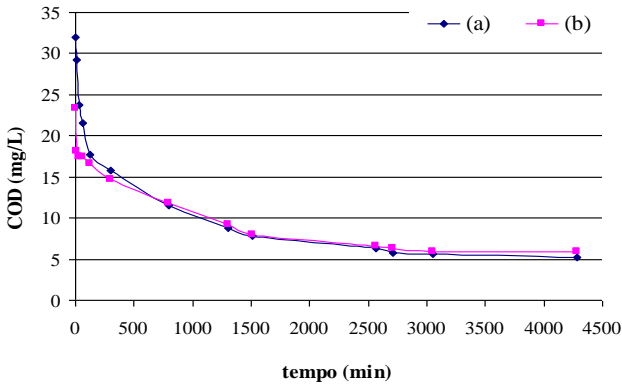


Figura 24 – Curvas de comportamento cinético de remoção de COD (a) efluente tratado no reator contendo lodo biológico + adsorvente obtido por pirólise, (b) efluente tratado no reator contendo somente lodo biológico.

Por meio da Figura 24 é possível identificar uma remoção de 83,72% de COD do efluente tratado pelo reator contendo lodo biológico + adsorvente obtido por pirólise a vácuo e de 74,98% de remoção de COD do efluente tratado pelo reator contendo somente lodo biológico.

Visualmente percebe-se uma diferença na remoção de cor entre os dois efluentes tratados pelos reatores utilizando-se os adsorventes obtidos por combustão e pirólise a vácuo. A cor vermelha está presente com menor intensidade no efluente final tratado pelo reator apresentado na Figura 25 (b). Já o reator apresentado na Figura 26 (b), apresenta aparentemente menor eficiência quanto à remoção de cor devido à presença do adsorvente obtido por combustão.

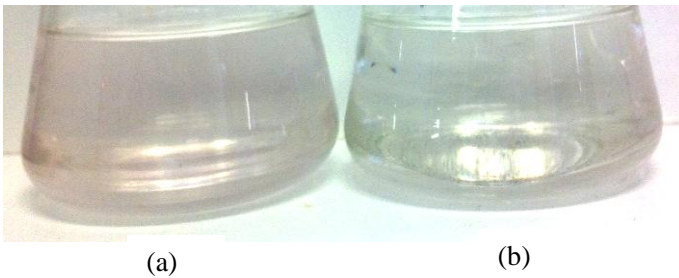


Figura 25 - Efluente tratado final (a) reator biológico, (b) reator biológico + adsorvente obtido por pirólise a vácuo.



Figura 26 - Efluente tratado final (a) reator biológico, (b) reator biológico + adsorvente obtido por combustão.

4.3.2 Análise de microscopia eletrônica de varredura do adsorvente: verificação da formação do biofilme

De acordo com Xavier *et al.* (2003), Mello (2007) e Brandão *et al.* (2001), biofilmes são definidos como comunidades de microrganismos imobilizados conjuntamente numa matriz de substâncias poliméricas extracelulares de origem microbiana. Um biofilme forma-se em qualquer superfície sólida (suporte) em contato com água não esterilizada e estes desempenham um papel importante na natureza e em processos tecnológicos.

A utilização de suportes capazes de imobilizar a biomassa ativa permite aumentar o tempo médio de permanência desta no interior dos reatores, favorecendo o regime de operação contínua e proporcionando sistemas mais estáveis, controláveis e com elevada eficiência de degradação.

Visando avaliar a utilização do adsorvente como suporte para o crescimento de biofilme, obtiveram-se mediante análise de MEV, as microscopias de superfície do adsorvente em pó, obtido por combustão e utilizado no tratamento biológico, conforme metodologia apresentada no Capítulo 3, item 3.4.3 (Figura 10 (a)). As microscopias estão apresentadas na Figura 27. Nestas imagens é possível perceber a grande diversidade microbiana aderida à superfície havendo a presença tanto de bactérias na forma de bastonetes (*Bacillus*) (Figura 27 (c)) e na forma de cocos (*Coccus*) (Figura 27 (d)).

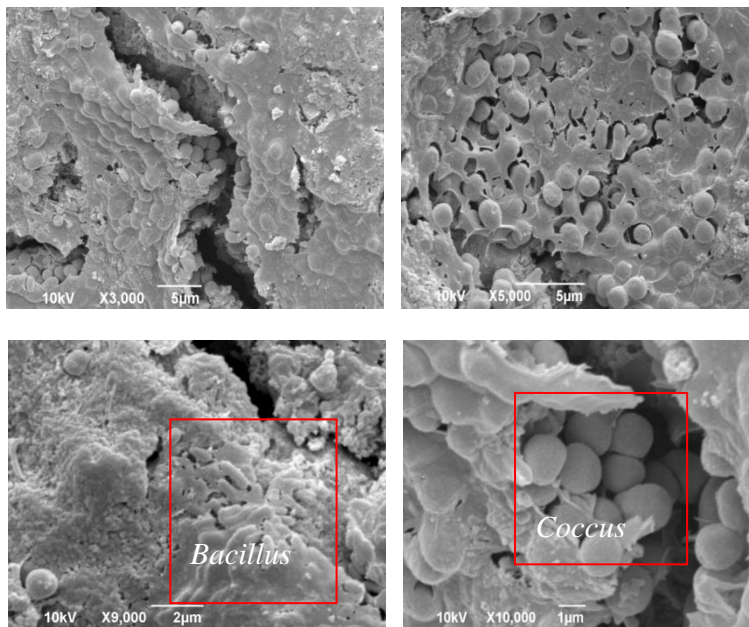


Figura 27 - Microscopias de superfície do adsorbente obtido por combustão utilizado no tratamento biológico (a) ampliação de 3.000x, (b) ampliação de 4.000x, (c) ampliação de 5.000x, (d) ampliação de 9.000x.

Foram obtidas também microscopias de superfície do adsorbente em pó obtido por pirólise a vácuo utilizado no tratamento biológico conforme metodologia apresentada no Capítulo 3, item 3.4.3 (Figura 10 (b)). As microscopias estão apresentadas na Figura 28. Nestas imagens é possível também perceber a diversidade microbiana aderida à superfície havendo a presença de um número visualmente maior de bactérias na forma de bastonetes (*Bacillus*) (Figura 28 (a) e (c)) em comparação as bactérias na forma de cocos (*Coccus*) (Figura 28 (b)). Quando os dois adsorbentes são comparados (Figura 29) observa-se presença maior de *Coccus* no adsorbente obtido por combustão e uma presença maior de *Bacillus* no adsorbente obtido por pirólise.

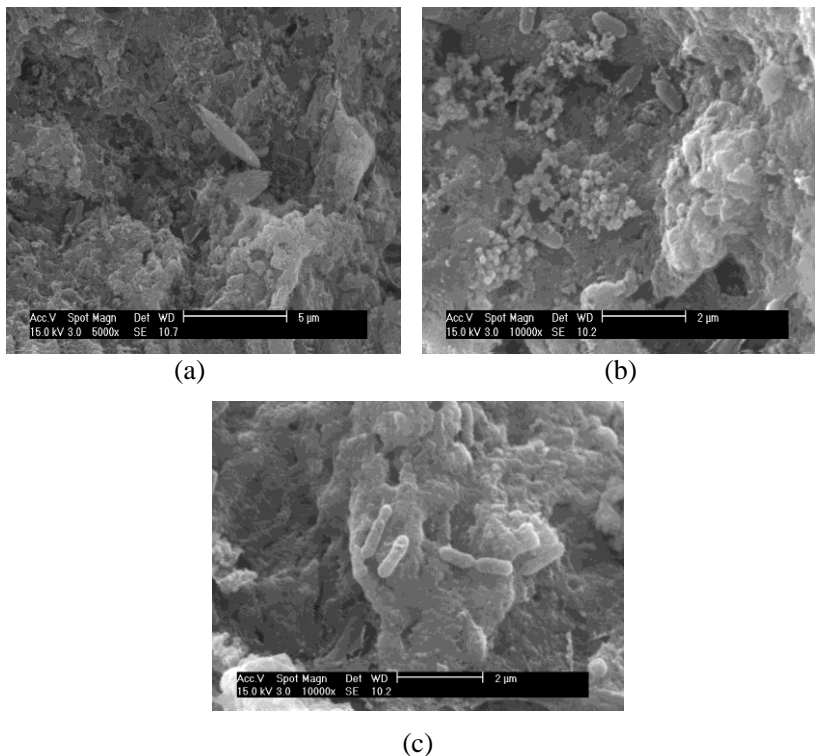


Figura 28 - Microscopias de superfície do adsorvente pirolisado utilizado no tratamento biológico (a) ampliação de 5.000x, (b) ampliação de 10.000x, (c) ampliação de 10.000x.

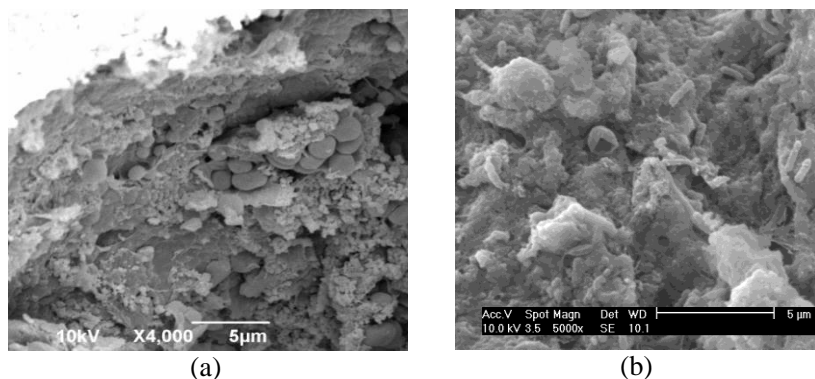


Figura 29 - Microscopia do adsorvente obtido por combustão (a) (ampliação de 4.000x) e microscopia do adsorvente obtido por pirólise a vácuo (b) (ampliação de 5.000x).

Wolff *et al.* (2001), avaliaram o biofilme desenvolvido em reator de leito fluidizado no tratamento de esgoto sanitário e a foto ao microscópio eletrônico de varredura (Figura 30) mostrou um biofilme com colonização no interior de uma matriz polissacarídica.

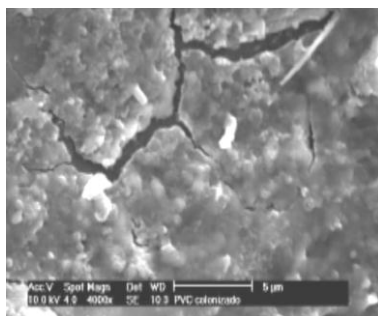


Figura 30 - Microscopia de superfície de material PVC colonizado – ampliação 4000 vezes.

Fonte: (WOLFF *et al.*, 2001).

Isto ocorreu devido ao fato dos microrganismos estarem submetidos às condições hidrodinâmicas do reator, como elevado cisalhamento pela passagem de altas velocidades superficiais, necessárias para manter o suporte em fluidização.

Esta condição induz uma maior produção de polissacarídeos. Tal efeito também foi observado para o adsorvente obtido por combustão em estudo conforme se pode visualizar na Figura 31. Já para o adsorvente obtido por pirólise a vácuo, tal efeito não foi observado, pois o suporte foi mantido sob fluidização somente com o borbulhamento de oxigênio ao fundo do reator e não por agitação mecânica, ou seja, as condições do processo foram modificadas, porém isso não limitou a capacidade de bioadsorção deste adsorvente conforme dados apresentados no Capítulo 4, item 4.3.1, o qual obteve uma maior capacidade de remoção de corante (99,52%) e uma alta capacidade de remoção de COD (83,72%), comportamento este não intensificado para o adsorvente obtido por combustão o qual removeu somente 58,19% de corante do efluente.

Um agravante para esse comportamento pode ter ocorrido devido ao recobrimento do adsorvente com uma matriz polissacarídica, devido à agitação mecânica, dificultando a difusão do corante para a superfície do adsorvente e de oxigênio para o crescimento dos microrganismos, dificultando também a degradação do corante presente no efluente.

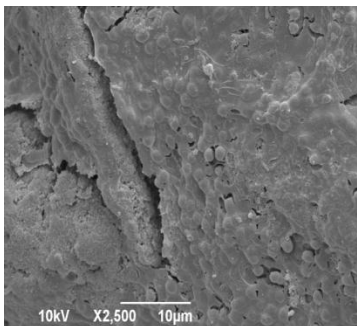


Figura 31 - Microscopias de superfície do adsorvente obtido por combustão colonizado - ampliação de 2500x.

A Figura 32 apresenta um comparativo entre a superfície do adsorvente antes (a) e após o tratamento biológico (b). Comparando as imagens verifica-se a presença de microrganismos aderidos ao adsorvente (Figura 32 (b)) quando comparado ao adsorvente antes do tratamento biológico (Figura 32 (a)), reforçando assim a comprovação que os adsorventes são eficazes como suporte para o crescimento de microrganismos (biofilme). Na Figura 32 (a) e Figura 33 (a) e possível verificar a grande presença de fendas e cavidades nos adsorventes facilitando assim a fixação dos microrganismos.

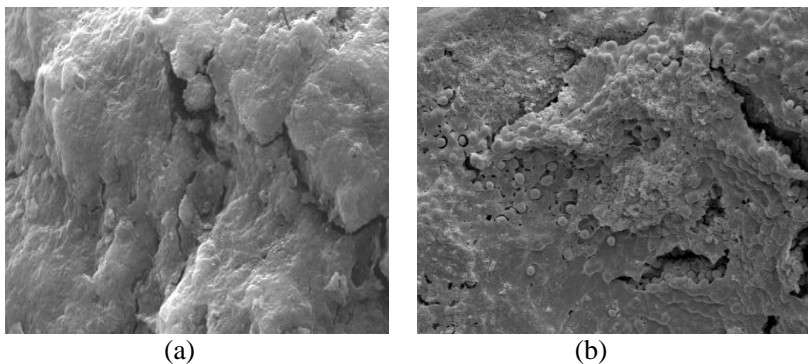


Figura 32 - Micrografias da superfície do adsorvente antes (a) e após o tratamento biológico (b) para o adsorvente obtido por combustão.

A Figura 33 apresenta as micrografias da superfície do adsorvente antes e após o tratamento biológico para o adsorvente obtido por pirólise a vácuo.

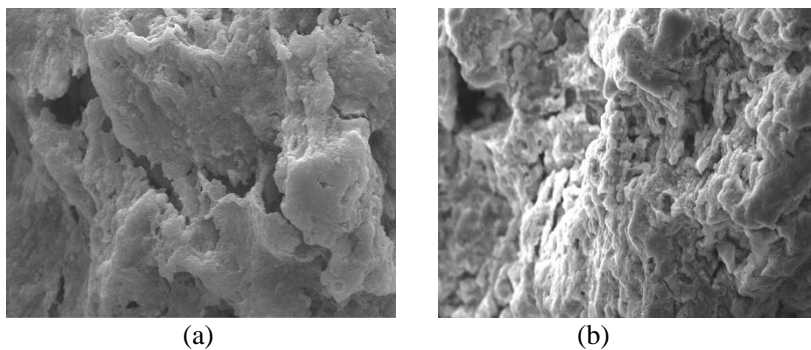


Figura 33 - Micrografias da superfície do adsorvente antes (a) e após o tratamento biológico (b) para o adsorvente obtido por pirólise a vácuo.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do baixo custo dos processos biológicos empregados no tratamento de efluentes, novas tecnologias estão surgindo com vistas a tornar o lodo uma matéria-prima interessante para a produção de combustíveis líquidos e adsorventes para o tratamento de águas residuárias industriais.

Tanto a combustão quanto a pirólise, são processos termoquímicos que podem ser utilizados para transformar o lodo residual têxtil em produtos de grande interesse. Neste trabalho, a pirólise mostrou-se como uma alternativa promissora para o tratamento térmico do lodo, já que os óleos e gorduras, provenientes da alimentação, foram transformados em óleo combustível e em um adsorvente carbonoso eficiente para a remoção de COD e cor de efluentes têxteis.

A análise TGA forneceu dados do comportamento térmico do lodo residual têxtil. Para ambos os processos térmicos, na faixa de temperatura entre 350 °C-500 °C observou-se a maior taxa de perda de massa do lodo, chegando a $1,024 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para o processo de combustão, podendo estar relacionada a volatilização de polímeros orgânicos presentes no lodo provenientes da estabilização do mesmo. O poder calorífico inferior do lodo foi de 11,50 MJ/kg. Este valor é um indicativo da grande eficiência energética do lodo podendo ser utilizado como combustível alternativo assim como a terceira e quarta fração de bio-óleo obtida no processo de pirólise, as quais apresentaram um valor máximo de poder calorífico de 4,77 MJ/kg. Essas duas frações são ricas, principalmente, em ácidos carboxílicos, ao quais são provenientes de longas cadeias de ácidos graxos, compostos estes encontrados inicialmente por análise FTIR no lodo residual têxtil.

A análise dos gases não condensáveis do processo de pirólise identificou uma alta concentração de CO quando comparado aos padrões estabelecidos pela NBR-11175 (ABNT, 1990) sendo maior para o processo de combustão (2194,0 ppm). Este resultado afirma a necessidade de maior controle, principalmente, das condições operacionais do processo de combustão realizada neste trabalho.

A caracterização química de superfície dos adsorventes obtidos (análise de titulação potenciométrica) reforça que os mesmos possuem uma superfície carregada positivamente, o que facilita a adsorção de corantes reativos que, possuindo grupos negativos sulfônicos, é atraído

pelo adsorvente, comportamento este já identificado em trabalhos anteriores (VASQUES *et al.*, 2009 e ULSON DE SOUZA *et al.*, 2007).

A aplicação dos adsorventes obtidos por combustão e pirólise ao tratamento de efluentes da indústria têxtil, permitiu a intensificação no processo de remoção de COD e cor devido ao biofilme formado sobre a superfície dos mesmos.

Mediante a metodologia aplicada à preparação dos adsorventes é possível afirmar que a mesma visou uma redução do volume de resíduos a serem descartados em aterros industriais, diminuindo a exploração dos recursos naturais, além de fazer a reciclagem de resíduos dentro da planta fabril de origem gerando um produto com valor agregado o qual retorna ao processo, aumentando a eficiência no tratamento de efluentes industriais, atendendo aos conceitos de produção mais limpa e, principalmente, considerando o contexto mundial atual, à urgência na obtenção de fontes renováveis de energia e menos poluidoras.

CONCLUSÕES

Os processos de combustão parcial (gaseificação) e pirólise do lodo têxtil visaram principalmente a redução do volume de resíduos a serem descartados em aterros industriais além da obtenção de fontes renováveis de energia.

O lodo de efluente têxtil, quando submetido aos processos térmicos de combustão e pirólise, perde aproximadamente 50% da sua massa inicial na temperatura de aquecimento de 170 até 600 °C.

O valor de energia de ativação média obtida para o intervalo de conversão de 30 a 90% para a combustão do lodo têxtil foi de 137,65 kJ/mol. Este valor é considerado alto quando comparados à valores de energia de ativação obtidos para combustíveis líquidos. Isto pode gerar um atraso na ignição e diminuir a eficiência energética do processo de combustão. Porém, os valores de poder calorífico encontrados para o lodo em estudo, indicaram a viabilidade do uso do lodo têxtil como biomassa combustível.

As análises de infravermelho para o lodo têxtil, para os adsorventes obtidos por combustão e pirólise e para o bio-óleo obtido, identificaram grupos funcionais existentes em ácidos carboxílicos e amidas, assim como ligações C=O e C-H de olefinas e alcanos, os quais estão relacionados diretamente à composição do lodo proveniente da indústria têxtil. A análise elementar identificou uma porcentagem de carbono presente no lodo de aproximadamente 28% o qual também foi identificado para lodos de esgoto sanitário e lodo têxtil, porém foi verificado um maior teor de enxofre para o lodo em estudo, o qual se deve ao fato da utilização de corantes reativos no beneficiamento têxtil da empresa fornecedora do lodo residual, os quais, em sua grande maioria, possuem grupos sulfatos em suas estruturas químicas.

A partir dos resultados apresentados para a titulação potenciométrica do adsorvente obtido por combustão foi possível quantificar o total de grupos ácidos e básicos da superfície do adsorvente obtido por combustão e pirólise onde a concentração total de grupos ácidos foi igual a 3,4 mmol/g e 0,78 mmol/g e de grupos básicos 5,0 mmol/g e 0,70 mmol/g, respectivamente.

Segundo a cinética de degradação e adsorção obtida foi possível concluir que houve uma maior remoção do corante para o reator utilizando o adsorvente obtido por pirólise a vácuo, onde a concentração

de corante foi reduzida em 99,52%, já para o reator utilizando o adsorvente obtido por combustão, essa redução foi de apenas 58,19%, para o mesmo período de análise. Mesmo apresentando um número maior de grupos ácidos e básicos, o adsorvente obtido por combustão parcial não foi eficiente quanto a remoção de cor. Isso se deve ao fato da formação de uma camada polissacarídica sobre a partícula adsorvente, formada devido as condições de agitação do reator, impedindo assim, a adsorção do corante.

Foi verificado o aumento relevante da eficiência de remoção da carga orgânica quando o processo de digestão biológica de corantes é realizado com biofilmes suportados pelos adsorventes produzidos a partir do lodo da indústria têxtil.

O adsorvente foi testado com sucesso como suporte para microrganismos na formação de biofilmes, potencializando o seu uso também como suporte no tratamento biológico de efluentes líquidos na indústria têxtil.

SUGESTÕES

- Definir uma metodologia para análise do poder calorífico do bio-óleo para eliminar a água presente na amostra, realizando também outras caracterizações como do enxofre, viscosidade e purificação deste bio-óleo.

- Realizar o estudo cinético do processo de biodegradação/adsorção por meio de ajustes de modelos apresentados na literatura aos dados experimentais.

- Verificar o balanço energético do processo de pirólise visando o reaproveitamento do gás de queima como possível combustível.

- Realizar ensaios de toxicidade do efluente ao final do processo de tratamento CAP visando verificar se o efluente tratado a ser lançado no corpo receptor é prejudicial ao meio ambiente e em que proporção.

REFERÊNCIAS

ABDU-SALAH, K.; SHELEF, G.; LEVANON, D.; ARMON, R. DOSORETZ, C. G. Microbial degradation of aromatic and polyaromatic toxic compounds adsorbed on powdered activated carbon. *Journal of Biotechnology*, v. 51, p. 265-272, 1996.

ABNT - Associação Brasileira de normas técnicas. NBR 11175. Incineração de resíduos sólidos perigosos – Padrões de desempenho. Brasil, 1990.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004. Resíduos Sólidos - Classificação. Brasil, 2004.

AKRAM, A. e STUCKEY, D. C. Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC). *Process Biochemistry*. v. 43 p. 93–102, 2008

AKTAS, Ö. e ÇEÇEN, F. Addition of activated carbon to batch activated sludge reactors in the treatment of landfill leachate and domestic wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 76, p. 793-802, 2001.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M.N. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R. PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF GRANULAR ACTIVATED CARBON FROM ACTIVATED SLUDGE. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 26, No. 01, pp. 127 - 136, January - March, 2009.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker, 1988.

BARAN, S.; OLESZCZUK, P. The Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludge in Relation to the Amount and Origin of Purified Sewage. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 12, n. 5, p. 523-529, 2003.

BARBETTA, C. M. e MAGINI, M. R. Espectros Eletromagnéticos na Região do Infravermelho: Utilização na caracterização de novos materiais. X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. Anais. Paraíba, Brasil, 2006.

BARNETO, A.G.; CARMONA, J.A.; MARTIN, J.E.; BLANCO, J.D. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 86, p. 108-114, 2009.

BOEHM, H.P. In: Eley DD, editor, Chemical identification of functional groups. Advances in catalysis, v. 16, Academic Press: New York, 1996.

BOOCOCK D. G.B., KONAR S. K, MACKAY A., CHEUNG P.T.C., LIU J. Fuels and chemicals from sewage-sludge. 2. The production of alkanes and alkenes by pyrolysis of triglycerides over activated alumina. Fuel, 71: (11) 1291-1297, 1992.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e Avaliação de Lodos de Efluentes Sanitário e Industrial como Biomassa na Geração de Energia. Ciência & Engenharia, v. 17 (1/2), p. 27-32, 2008.

BORGES, F. Caracterização e estudo da potencialidade de lodos de efluente doméstico e industrial como combustível na geração de energia. Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), Programa de Processos em Engenharia de Processos. Dissertação de Mestrado, 2008.

BRADY, R.D. Activated Carbon Processes. In: Water Treatment Plant Design. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. p.377-416, 1997.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. São Paulo: CETESB, 1979.

BRANDÃO, H. L.; ULSON de SOUZA A. A.; GUELLI U. SOUZA, S. M. A. Simulação de um reator com biofilme para remoção de poluentes líquidos. XXII Congresso Ibero-Latino Americano de Métodos Computacionais em Engenharia e II Congresso Brasileiro de Mecânica Computacional. Anais em CD. Campinas, Brasil, 2001.

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

CALERO, M.; HERNÁNIZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Potentiometric Titrations for the Characterization of Functional Groups on Solid Wastes of the Olive Oil Production. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 29, n. 2, p. 249-258, 2010.

CALVO, L.F.; SÁNCHEZ, M.E.; MORÁN, A.; GARCÍA, A.I. TG-MS as a technique for a better monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of two kinds of sewage sludge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 78, p. 587-598, 2004.

CAMPOS, L.C. e ESPÍRITO SANTO, D. do. Uso do carvão ativado em pó e granulado na remoção de agrotóxicos. *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 26 (AIDIS 98), Lima, 1-5 nov. 1998.

CARVALHO, J. A.; MCQUAY, M. Q.. *Princípios de Combustão Aplicada*. Florianópolis: UFSC, 2007.

CHAIKLANGMUANG, S.; PHOTIPRASIT, J.; MEEYOO, V. Characteristics of Pyrolytic Oils of Sewage Sludge Pyrolysis. *Chiang Mai Journal of Science*, v. 32, n.1, p. 31-37, 2005.

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.

CONESA, J.; MARCILLA, A.; PRATS, D.; RODRIGUEZ-PASTOR, M. Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge. *Waste Management & Research*, v. 15, p. 293-305, 1997.

CONESA, J.A.; FONT, R.; FULLANA, A.; N-GULLO, M.; ARACIL, I.; GA'IVEZ, A.; MOTTO, J.; GO'MEZ-RICO, M.F. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Article in Press, 2008.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 382. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Publicação DOU: 26/12/2006.

CONSEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução nº 02. Dispõe de norma sobre o licenciamento ambiental para co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. Publicação DOE: 12/05/2000.

CONTESCU, A.; CONTESCU, C. PUTYERA, K.; SCHWARZ, J. A. Surface Acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. *Carbon*, v. 35, n.1, p. 83-94, 1997.

COSTA, F. C.; CAMPOS, J.C.; SANT'ANNA JR, G.L.; DEZOTTI, M. Aplicação de carvão ativado em pó (CAP) ao processo biológico de tratamento de um efluente da indústria química. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville/SC, 2003.

COSTA, J. F. de SÁ.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; DA SILVA, E. A. B.; BOAVENTURA, R. A. R. Application of the Nernst-Planck approach to lead ion Exchange in Ca-loaded *Pelvetia canaliculata*. *Water Research*, v. 44, p. 3946-3958, 2010.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. Introduction to Environmental Engineering. Mc Graw-Hill, International Editions, 1992.

DE SENA, R. F. Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia. Dissertação de Mestrado. EQA/UFSC, Florianópolis, fev. 2005.

DEBYE, P.; HÜCKEL, E. The theory of electrolytes. I. **Zeitschrift für Physik**. v. 24, p. 305–324, 1923.

DOMÍNGUEZ, A., MENENDEZ J.A., INGUANZO M., BERNAD P.L., PIS J.J. Gas chromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of chromatography*, A,1012, p. 193-206, 2003 .

DOMÍNGUEZ A., MENENDEZ J.A., INGUANZO M., PIS J. J. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge- fuel. *Processing technology*, p. 1-14, 2004.

DONNET, J.B. The chemical reactivity of carbons. *Carbon*, v. 6, p. 161-76, 1968.

DOSORETZ, C. G.; BÖDDEKER, K.W. Removal of trace organics from water using a pumped bed-membrane bioreactor with powdered activated carbon. *Journal of Membrane Science*, v. 239, p. 81–90, 2004 5.

DOYLE, C.D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 6, n. 24, pp. 639-642, 1962.

DUC, M.; GABORIAUD, F.; THOMAS, F. Sensivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurements. Literature review. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 289, 1, p. 139-147, 2005.

ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - EPA 1986. Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

FARIA, A. P. S. Benefícios Ambientais do Gás Natural: Dispersão atmosférica de Emissões de Gases de Combustão. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2011.

FATMA. Decreto de lei nº 14.250, Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à Proteção e a Melhoria da Qualidade Ambiental – Publicação em 05/06/1981.

FERREIRA FILHO, S. S.; LAGE FILHO, F. A.; MENDES, R. L.; FERNANDEZ, A. N. Taste and odor control for drinking water supply: a combined solution of chemical oxidation and powdered activated carbon adsorption. In: HAHN, H.H; HOFFMANN, E; ODEGAARD, H. (Org.). *Chemical Water and Wastewater Treatment*. 1 ed. LONDON: IWA Publishing, v. 1, p. 109-117, 2002.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Letters*, v. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.

FOLGUERAS, M.B.; DÍAZ, R.M.; XIBERTA, J.; PRIETO I. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge. *Fuel*, v.82, p. 2051-2055, 2003.

FONSECA, R.L.; LANDA, I.; ORTIZ, M.A.G.; VELASCO, J.R.G. Non-Isothermal analysis of the kinetic of the combustion of carbonaceous materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 80, p. 65-69, 2005.

FONT, R.; FULLANA, A.; CONESA, J. A.; LLAVADOR, F. Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludges by TG. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, p. 927-941, 2001.

FONTS, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, p. 2781-2805, 2012.

GIL-LALAGUNA, N.; FONTS, I.; GEA, G.; MURILLO, M. B.; LÁZARO, L. Reduction of water content sewage pyrolysis liquid by selective online condensation of the vapors. *Energy Fuels*, v. 24, p. 6555-6564, 2010.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of the carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. *Carbon*, v. 46, p. 1544-1555, 2008.

GUIBAUD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. Relation between extracellular polymers_ composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. *Chemosphere*, v. 52, p. 1701–1710, 2003.

GULNAZ, O.; KAYA, A.; DINCER, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, v. B134, p. 190–196, 2006.

HMEDNA, M.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. *Bioresource Technology*, v. 71, 103-112, 2000.

INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; BLANCO, C. G.; PIS, J. J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 63, p. 209–222, 2002.

INOUE, S., SAWAYAMA, S., OGI, T., YOKOYAMA, S.Y. Organic Composition of Liquidized sewage sludge- Biomass and Bioenergy, v. 10, p. 37-40, 1996.

JENKINS, B.; JONES, A. D.; TURN, S. Q., WILLIAMS, R. B. Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment*, v. 30, p. 3825-3835, 1996.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, Y. M. Powdered activated carbon added biological treatment of pre-treated landfill leachate in a fed-batch reactor. *Biotechnology Letters*, v. 25, p. 695-699, 2003.

KHRAISHEH, M. e CONLON, M. Bioadsorption Process for the Removal of Colour from Textile Effluent. International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty (PCT). International Publication Number WO 02/4228 A1, 2002.

SENAI-SC/LANAT – Laboratório de Análises e Amostras de Emissões Atmosféricas. Relatório Final de Prestação de Serviço nº 173/08, 2008.

LEE, K.M. e LIM, P.E. Bioregeneration of powdered activated carbon in the treatment of alkyl-substituted phenolic compounds in simultaneous adsorption and biodegradation processes. *Chemosphere*, v. 58, p. 407–416, 2005.

LEIVA, C.R.M.; CRNKOVIC, P.M.; SANTOS, A.M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. *Química Nova*, v. 29, n. 5, p. 940-946, 2006.

LI, Y.-Z.; HE, Y.-L.; LIU, Y.-H.; YANG, S.-C.; ZHANG, G.-J. Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors. *Desalination*, v. 174, p. 305-314, 2005.

LOPES, W. A. e FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do Infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LOURENÇO, N.D.; NOVAIS, J.M.; PINHEIRO, H.M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology*, v. 89, p. 163–174, 2001.

MACHADO, C. R. A. CAMPOS, J.C.; YOKOYAMA, L.; FLORIDO, P.L.; CERQUEIRA, A.C.F.P.; SANTIAGO, V.M.J. Avaliação da aplicação de carvão ativado em pó associado ao lodo ativado em tratamento de efluente de refinaria. V Workshop sobre Gestão e Reuso de Água na Indústria, 03 a 05 de dezembro de 2009, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 2009.

MAHER, K.D. e BRESSLER, D.C. Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2351-2368, 2007.

MATÍN-LARA, M. A.; HERNÁINZ, F.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G. Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, p. 151-159, 2009.

MARTÍN-LARA, M. A.; RICO, I. L. R.; VICENTE, I. de la C. A.; GARCÍA, G. B.; HOCES, M. C. de. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. *Desalination*, v. 256, p. 58-63, 2010.

MARTÍN-LARA, M^a. A. Caracterización y aplicación de biomassa residual a la eliminación de metales. Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química, Tesis Doctoral, 2008.

MAZZER, C. e CAVALCANTI, O. A. Introdução à Gestão Ambiental de Resíduos. *Infarma*, v.16, n. 11-12, 2004.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Oecologia Australis*, v. 11, n. 2, 2007.

MELLO, J. M. M. Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme. Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC, Dissertação de Mestrado, 2007.

MENÉNDEZ, J. A., DOMINGUÉZ, A., INGUANZO, M.; PIS, J. J. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n.2, p. 657-667, 2004.

MOCELIN, C. Pirólise de Lodo de Esgoto Sanitário: Produção de Adsorvente e Óleos Combustíveis. Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Dissertação de Mestrado, 2007.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes. *Colloid and Interface Science*, v. 270, p. 255-261, 2004.

ORSHANSKY, F. e NARKIS, N. Characteristics of Organics Removal by Pact Simultaneous Adsorption and Biodegradation. *Water Resources*. v. 31, n. 3, p. 391-398, 1997.

OTERO, M.; GÓMEZ, X.; GRACÍA, A.I.; MORÁN, A. Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermogravimetric assessment. *Chemosphere*, v. 69, p. 1740-1750, 2007.

OZAWA, T. A new Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PALA, A. e TOKAT, E. Activated Carbon Addition to an Activated Sludge Model Reactor for Color Removal from a Cotton Textile Processing Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, v. 129, n. 11, 2003.

PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F.; TORO, L. Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions. *Chemosphere*, v. 54, p. 905-915, 2004.

PÔRTO, L. C. da Silva.; ISAAC, R. de Lima.; PORRAS, A. C. Remoção de Cor de Efluente Têxtil através do Sistema de Lodos Ativados em Batelada com Adição de carvão ativado em pó. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária y Ambiental, Cancún, México, 2002.

POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel*, v. 88, p.1344-1350, 2009.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; STAVITSKAYA. Acid-base characteristics of carbon adsorbents, determined by potentiometric titration. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 77, n. 8, p. 1263-1267, 2004.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ_GRACÍA, F.; TASCÓN, J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, v. 40, p. 1493-1505, 2002.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C. de.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova*, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009

RIVAS, G, T. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis doctoral. Universidad de Granada, Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química, Tesis Doctoral, 2006

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. Análises Térmicas. Apostila da disciplina caracterização de materiais III. Universidade Federal de Santa Catarina, Curso Engenharia de Materiais. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>. Acesso em: Fevereiro de 2010.

RULKENS, W. Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy: Overview and Assessment of the Various Options. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 9 -15, 2008.

SCHETTINO JR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G., SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e

caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SCOTT, S. A.; DENNIS, J. S.; DAVIDSON, J. F.; HAYHURST, A. N. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. *Fuel*, v. 85, p. 1248-1253.

SHEN, L. e ZHANG, D. Low- temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. *Fuel*, v. 86, p. 1-7, 2004.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490-495, 1948.

STRELKO JR., V.; MALIK, D. J.; STREAT, M. Characterisation of the surface of oxidised carbon adsorbents. *Carbon*, v. 40, p. 95-104, 2002.

SUZUKI A, NAKAMURA E, YOKOYAMA S, OGI T, KOGUCHI K. Conversion of sewage-sludge to heavy oil by direct thermochemical liquefaction. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 21, n. 3, p. 288-293, 1988.

TAY, J. H.; CHEN, A. G.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. A comparative study anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons. *Chemosphere*, v. 44, p. 53-57, 2001.

THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. *Chemosphere*, v. 64, p. 955-962, 2006.

ULSON DE SOUZA, A. A.; VASQUES, A. R.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.; VALLE, J. A. B. Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluentes. Pedido de patente no INPI sob depósito nº 017070001291/2007, 2007.

VASQUES, A. R.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.; WIESENBERG, L.; ULSON DE SOUZA, A. A.; VALLE, J. A. B. Adsorção de corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 245-252, 2011.

VASQUES, A. R.; ULSON DE SOUZA, S. M. A. G. ; VALLE, J. A. B. ; ULSON DE SOUZA, A. A. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, v. 84, p. 1146-1155, 2009.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C.A. Kinetics in solids. *Annu. International Reviews in Physical Chemistry*, v. 48, p. 125-149, 1997.

WANG, L. W.; LEE, W.; TSAI, P.; CHEN, S. Potential Method for Reducing Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Incineration of Biological Sludge for Terephthalic Acid Manufacturing Industry. *Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 3420-3425, 2002.

WERTHER, J e OGADA, T. Sewage Sludge Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*. v. 25, n.1, p. 55-116, 1999.

WOLFF, D. B.; CAMPOS, R. H de; HOFFMANN, H.; LAPOLLI, F. R.; FILHO, P. B.;

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. *Boletim de Biotecnologia*, n. 76, p. 2-13, 2003.

ZENG, X.; LIN, Z.; GUI, H.; SHAO, W., SHENG, G.; FU, J.; YU, Z. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic carbons in sludges from wastewater treatment plants in Guangdong, China. *Environ Monit Assess*, v. 169, p. 89–100, 2010.

ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, XIAOYUAN. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular Furnace. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, 355 - 363, 2011.

ZHENG, G. e KOZIN'SKI, J.A. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel*. v. 79, p. 181–192, 2000.