



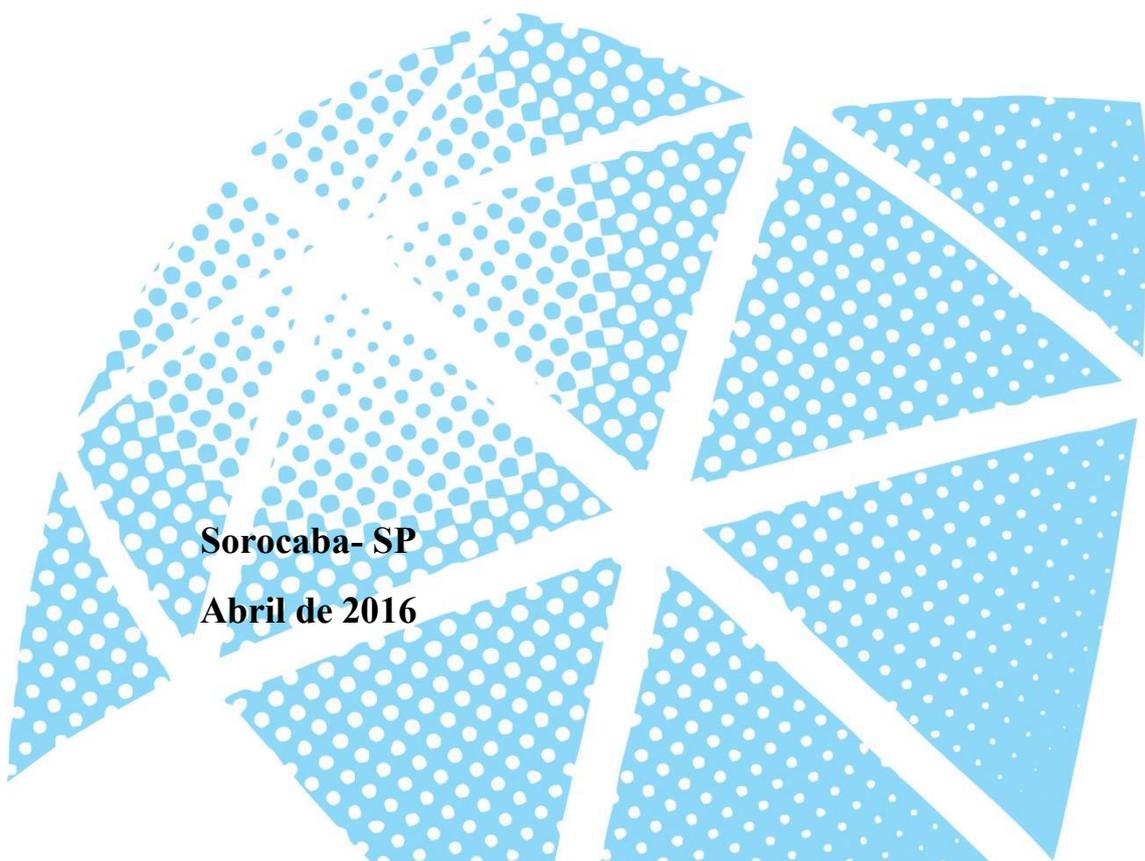
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Instituto de Ciência e Tecnologia
Câmpus de Sorocaba

LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

**Tratamento de Efluentes e
Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em
Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal**

Sorocaba- SP

Abril de 2016



LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

**Tratamento de Efluentes e
Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em
Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal**

Texto apresentando ao Campus de Sorocaba da UNESP como parte dos requisitos para obtenção do Título de Livre-Docência em Tratamento de Efluentes

Sorocaba- SP

Abril de 2016

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Morais, Leandro Cardoso de.

Tratamento de efluentes e reaproveitamento de resíduos:
ênfase em lodo de esgoto e biomassa vegetal / Leandro Cardoso
de Moraes, 2016.

115 f.: il.

Tese (Livre-Docência) – Universidade Estadual Paulista "Júlio
de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de
Sorocaba), 2016.

1. Lodo de esgoto - Reaproveitamento. 2. Biocombustíveis. 3.
Resíduos. 4. Biomassa vegetal - Reaproveitamento. I.
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto
de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Dedico este trabalho primeiro à Deus e a Nossa Senhora de Fátima que conduziu-me na realização desta Livre Docência. Dedico também a minha querida esposa Roberta e aos meus queridos filhos Maria de Fátima e Emanuel.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Dedico também aos meus queridos pais, Benedito e Maria Matilde, os quais sempre rezam por mim, e ao irmão Luciano.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e minha Nossa Senhora de Fátima, os quais sempre estiveram à frente de minha caminhada familiar, pessoal e profissional.

Aos meus pais Benedito e Maria Matilde, os quais sempre me deram apoio aos estudos e trabalho.

Aos meus queridos filhos Maria de Fátima (8 anos) e Emanuel (4 anos), os quais amo muito, e minha querida esposa Roberta, que apoia e incentiva minha carreira.

A UNESP e amigos aqui constituídos os quais sempre tive apoio e consideração para dar continuidade às pesquisas.

Aos digníssimos orientadores Prof. Dr. Pedro Maurício Büchler, Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, onde fiz o mestrado, o doutorado e o pós-doutoramento e ao Prof. Dr. Jo Dweck, Professor Titular do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da UFRJ, o qual sempre ensinou e colaborou em minhas pesquisas e carreira estudantil e docente, pelo qual, tenho muita estima.

Agradeço a FAPESP, CNPq, Capes e FUNDUNESP, pelo apoio financeiro ao desenvolvimento de minhas pesquisas.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6.1.	PARTE I: ARTIGOS COM LODO DE ESGOTO	24
6.1.1.	Composição Química do Material Sinterizado.....	24
6.1.2.	Morfologia Típica e Composição Elementar	25
6.1.3.	Análise Térmica Dimensional por Microscópio de Aquecimento	27
6.1.4.	Estimativas das Energias de Ativação em etapas de Combustão e/ou Pirólise do Lodo de Esgoto	29
6.2.	PARTE II: ARTIGOS COM BIOMASSA VEGETAL	36
6.2.2.	Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier	38
6.2.3.	Análise Térmica	39
6.2.4.	Energia de Ativação	44
6.2.5.	Biossorção	47
6.2.6.	Análise Térmica	56
6.2.7.	Estudo Cinético	58
6.2.8.	Parâmetros Termodinâmicos	62
7.	CONCLUSÕES.....	65
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
	ANEXO	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.1 - Micrografia de lodo sinterizado a 1050°C por 3 horas com aumento de 2000x.....	25
Figura 6.2 - Micrografia de lodo sinterizado a 1050°C por 3 horas com aumento de 5000x. (Setas superior e inferior indicam, respectivamente, pontos de fases: branca e cinza analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X).....	26
Figura 6.3 - Espectro por energia dispersiva de raios-X do ponto característico analisado da fase cinza do lodo sinterizado a 1050°C por 3 horas.....	26
Figura 6.4 – Imagens obtidas pelo microscópio de aquecimento em diferentes temperaturas.....	28
Figura 6.5 - Curvas de retração do lodo durante o processo de sinterização.....	29
Figura 6.6 - Curvas TG e DTG da queima do lodo de esgoto em atmosfera de nitrogênio obtidas a razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	31
Figura 6.7 - Curvas DTA do lodo de esgoto em atmosfera de nitrogênio obtidas a razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	31
Figura 6.8 - Curvas TG e DTG do lodo de esgoto em atmosfera de ar obtidas a taxas de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	32
Figura 6.9 - Curvas DTA do lodo de esgoto em atmosfera de ar obtidas a razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.....	33
Figura 6.10 - Correlações de Kissinger para as etapas N1, N2 e N5 de pirólise do lodo.....	34

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

- Figura 6.11** - Correlações de Kissinger das etapas A1 e A2 de combustão do lodo de esgoto.....**34**
- Figura 6.12** - (A) curvas de TG em atmosfera oxidante, (B) curvas de DTG numa atmosfera oxidante, (C) curvas de TG em atmosfera inerte, (D) as curvas de DTG em atmosfera inerte, realizadas a uma razão de aquecimento de 10°C/min até 800°C.....**41**
- Figura 6.13** - Curvas DSC de casca de laranja seca e os biochars (biocombustíveis sólidos) em uma atmosfera de ar a uma razão de aquecimento de 10°C/min.....**43**
- Figura 6.14** - As curvas (A) DTA de casca de laranja seca obtidas numa atmosfera de ar para razões de aquecimento de 10, 15, 20°C/min, (B) correlações Kissinger para os passos de 1°, 2° e 3° picos das curvas de DTA para a casca de laranja seca, curvas de casca de laranja seca (C) TG e DTG obtido numa atmosfera de ar para as razões de aquecimento de 10, 15, 20 °C/min e (D) correlações de Kissinger para as etapas de 1°, 2° e 3° picos de curvas DTG para a casca de laranja seca.....**45**
- Figura 6.15** - (A) percentagem de remoção através do tempo de Cd, Al, Cu, Ni, Zn e Pb na concentração de 2 mg/L de casca de laranja seca e os biochars e (B) Efeito do tempo de contato sobre a adsorção de Zn para laranja seco casca e biochars em diferentes concentrações em função do tipo de difusão intra-partícula.....**48**
- Figura 6.16** – Curvas TG/DTG do resíduo de pimenta vermelha nas razões de aquecimento de 5°C/min (A), 7,5°C/min (B) e 10°C/min (C) em atmosfera de ar.....**57**
- Figura 6.17** - Curvas do grau de conversão *versus* temperatura, em diferentes razões de aquecimento.....**60**

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.18 – OFW aplicado às curvas TG referente ao resíduo de pimenta vermelha, com um grau de conversão variando de 10-90%.....**61**

Figura 6.19 - Variações de energia de ativação durante o processo de degradação da biomassa.....**61**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 6.1 – Composição química dos óxidos formados após sinterização a 1050°C por 3 horas.....	24
Tabela 6.2 - Teor de óxidos na casca de laranja seca e nos biochars (BC) em diferentes temperaturas (mg/kg).....	37
Tabela 6.3 – Resultado da análise elementar da casca seca e dos biochars.....	38
Tabela 6.4 - Poder calorífico inferior e a temperatura de pico das amostras.....	43
Tabela 6.5 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich.....	55
Tabela 6.6 - Parâmetros cinéticos do resíduo de pimenta vermelha em razões de aquecimento de 5°C/min (A), de 7,5°C/min, (B) e 10°C/min (C) em atmosfera de ar.....	64

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

RESUMO

O lodo de esgoto e o resíduo agrícola são o resultado de processos como o tratamento de efluentes domésticos e industrial e atividades agroindustriais. Esses processos são essenciais, ao desenvolvimento humano e econômico, porém geram uma quantidade substancial de produtos e/ou subprodutos, os quais são descartados ou depositados em aterros sanitários, ou dispostos irregularmente no solo ou em corpo de água, causando assim, problemas ao meio ambiente e a população.

A presente Tese apresenta trabalhos desenvolvidos no intuito de, oferecer alternativas de reaproveitamento desses resíduos gerados, com ênfase para lodo de esgoto e biomassa vegetal.

Estes trabalhos envolvem várias técnicas conhecidas e consagradas, as quais facilitam conhecer melhor as características destes resíduos. Para assim sugerir, um reaproveitamento adequado para o produto/subproduto, por exemplo, como matéria prima para produtos cerâmicos, ou remoção de contaminantes presentes em meio aquoso ou até como uma fonte alternativa de energia. Estas utilizações são possíveis devido às propriedades físicas e químicas encontradas em cada material estudado, podendo assim dar-lhes uma nobre aplicação.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente avanço populacional e o desprovimento de medidas sócio-educacionais, têm se observado um aumento significativo na geração de efluentes e resíduos decorrentes das atividades do setor produtivo. Dentre os efluentes gerados, no Brasil em média, têm apenas 48,6% do esgoto coletado e somente 40% têm sido tratados (TRATABRASIL, 2016). Além do problema sanitário que se tem com efluente líquido gerado nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), também outro problema que se apresenta, refere-se há a disposição final do material sólido (lodo de esgoto) gerado por meio deste processo de tratamento. O reaproveitamento do lodo de esgoto, este material sólido constituinte resultado do tratamento do efluente, representa um grande desafio, que necessita de estudos avançados, de forma à trazer benefícios a sociedade. Os investimentos em pesquisas são de suma importância, para que se tenha um melhor aproveitamento destes subprodutos, o qual seja benéfico ao meio ambiente (KIOUSSIS; WHEATON; KOFINAS, 2000; VAN RIJN, 2013; VIADERO; NOBLET, 2002). Hoje se tem alguns modelos de reaproveitamento deste material, os quais têm sido estudados por pesquisadores do Brasil e do mundo.

Dentre estes modelos, destacam-se: o de reaproveitamento em materiais cerâmicos como, tijolos, telhas, agregados leves, blocos cerâmicos, revestimento asfáltico, fertilizantes, compostagem, e reaproveitamento como biomassa para produção de bio-óleo e fonte de bioenergia (DWECK *et al.*, 2009).

Outra situação são as dos resíduos, oriundos de atividades agroindustriais, os quais são gerados em grande quantidade em todo o

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

mundo (EL-SHOUBAGY; EL-ZAHAR, 2014; NARDELLI; GRIFFITH, 2003; TAKOLPUCKDEE, 2014; EL-SHOUBAGY; EL-ZAHAR, 2014). Este tipo de resíduo agroindustrial pode, em muitos casos, ser reaproveitado para o tratamento de efluentes líquidos, pela sua capacidade em remover espécies/substâncias inorgânicas e orgânicas do meio aquoso, por exemplo, em processos de adsorção de metais potencialmente tóxicos. Biomassas como resíduo de madeira e cultivo agrícola estão em decorrente estudo para este fim. Uma das vantagens que se observa nestes materiais é de conseguir remover, componentes inorgânicos e orgânicos do meio aquoso (SANTOS *et al.*, 2015; CARVALHINHA *et al.*, 2010; SAMUEL-FITWI *et al.*, 2012). Estes produtos também apresentam a vantagem de serem de baixo custo, e com a possibilidade de reaproveitamento destes resíduos que muitas vezes são indesejáveis, podendo assim, serem utilizados em pequenas comunidades em praticamente do todo o território nacional, como fonte de energia e calor (MAIA e MORAIS, 2016).

Os resíduos provenientes de estações de tratamento de efluentes, e as biomassas (tidas como resíduos) obtidas após processamento agroindustrial devem ser caracterizados, para que se possa propor um reaproveitamento desses materiais e/ou serem utilizados no tratamento de efluentes.

As principais técnicas utilizadas para a caracterização dos resíduos, com vistas ao conhecimento de suas propriedades físico-químicas são: análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar, fluorescência de raios-X, difração de raios-X, infravermelho com transformada de Fourier, espectrometria de emissão óptica de plasma (ICP-OES), dentre outros.

Diante deste cenário são interessantes e promissores os resultados esperados, pode-se ter interessantes estudos referentes à aplicação e reaproveitamento de diferentes resíduos. Em especial o lodo de esgoto e a

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

biomassa de origem vegetal, podem ser aproveitados para a obtenção de produtos de alto valor agregado e com diversas aplicações, incluindo recuperação ambiental e tratamento de efluentes.

Os principais resultados contextualizados a este trabalho foram publicados na forma de artigo nos periódicos científicos descritos a seguir, e são apresentados no Anexo desta Tese.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

DWECK, J.; MORAIS, L.C.; FONSECA, M.V.A.; CAMPOS, V.; BÜCHLER, P.M. Calcined sludge sintering evaluation by heating microscopy thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 95, p. 985-989, 2009.

MORAIS, L.C.; DWECK, J.; CAMPOS, V.; ROSA, H.A.; FRACETO, L.F.; BÜCHLER, P.M. Combustion and pyrolysis of a sludge from wastewater treatment plant. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 1009-1014, 2010.

SANTOS, C.M.; DWECK, J.; VIOTTO, R.S.; ROSA, A.H.; MORAIS, L.C. Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. *Bioresource Technology*, v. 196, p. 469-479, 2015.

MAIA, A.A.D.; MORAIS, L.C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. *Bioresource Technology*, v. 204, p. 157-163, 2016.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lodo de Esgoto

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) geram o lodo de esgoto decorrente do processo de tratamento, causando sérios problemas ambientais, devido à necessidade de sua adequada disposição final.

Alternativas para o reuso do lodo proveniente do tratamento de águas residuárias, são muito importantes, pois o lodo é causador de inúmeros problemas ambientais, principalmente devido à sua disposição final, a qual ocorre, na maioria dos casos, diretamente no solo, podendo contaminar as plantas, as águas subterrâneas e o próprio solo, visto conter substâncias orgânicas e inorgânicas prejudiciais ao meio ambiente. Os problemas causados devido à disposição e geração de lodo tendem cada vez mais a aumentar, pois, a atividade humana é uma fonte geradora permanente de resíduos, sejam provenientes do próprio metabolismo e/ou da atividade industrial, e tendem a aumentar a cada dia, considerando também que o avanço na atividade industrial e o crescimento populacional, favorecem o aumento na geração deste resíduo (BETTIOL e CAMARGO, 2000; MORAIS *et al.*, 2010).

Entretanto, esse esgoto pode ser aproveitado, para várias finalidades, como por exemplo, na construção civil, na agricultura, como fonte renovável de energia, material cerâmico dentre outros (MORAIS *et al.*, 2006; DWECK *et al.*, 2009; VIANA *et al.*, 2011).

Em vista disto, uma das propostas para minimização do volume gerado, inertização de compostos, redução ou eliminação de patógenos, é o processo de incineração ou pirólise. A incineração é um método de tratamento que se utiliza da decomposição térmica via oxidação e contribui para que o resíduo resultante se torne menos tóxico, atóxico, ou até mesmo

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

eliminá-lo, convertendo-o em gases ou resíduos incombustíveis. A incineração implica na destruição das substâncias orgânicas presentes no lodo através de combustão, obtida na presença de excesso de ar. Os produtos resultantes da combustão completa do lodo são: vapor de água, dióxido de carbono, dióxido de enxofre e cinza inerte (LUDUVICE e FERNANDES, 2001).

Um assunto importante a se ressaltar é a presença de metais potencialmente tóxicos no lodo de esgoto. A maior parte dos metais é proveniente do lodo industrial, se apresentando no lodo, na forma de fosfatos, carbonatos, hidróxidos, silicatos e sulfatos. Quando se tem uma incineração em altas temperaturas, a maioria dos metais é vaporizada, enquanto outros se condensam na superfície das partículas das cinzas. Elementos como Cr, Cu, Cd, Pb, Zn e Ni ficam retidos na cinzas (WERTHER e OGADA, 1999; MORAIS *et al.*, 2006).

Em trabalhos realizados por Moraes *et al.*, (2006), em processo de sinterização de lodo de esgoto com temperaturas elevadas entre 1000°C e 1050°C por 3 horas, observaram-se baixas solubilidades em água, dos elementos como alumínio, cromo, bário, cobre, ferro, níquel e zinco, indicando a possibilidade de uso deste produto em misturas e agregados. Esse tipo de procedimento favorece a inertização de compostos e/ou elementos na matriz cerâmica do material.

Um exemplo comum de uso do lodo de esgoto é na produção de agregado leve para o aproveitamento na construção civil.

Os agregados leves produzidos a partir do lodo decorrem da piro expansão do material sinterizado, quando submetido a altas temperaturas. Um meio de produção do agregado é pelo processo de pelotização e secagem final em leito fluidizado. Através do processo de queima e sinterização que resulta em agregado leve. A temperatura, utilizada neste

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

processo foi em torno de 1000°C (CHEESEMAN e VIRDI, 2005). Outros pesquisadores citam o processo onde o lodo é misturado com argila e sinterizado em um forno rotativo a temperaturas entre 1020°C e 1080°C. Alguns pesquisadores citam o uso de cinzas de lodo na produção de concretos de agregado leve (OWENS, 1993), e também em outras aplicações (BHATTY e REID, 1989b; WAINWRIGHT e CRESSWELL, 2001; YIP e TAY, 1999).

O campo de aplicações de agregados é vasto, pois podem ser empregados na fabricação concreto leve, usados em estruturas tradicionais, devido ao menor peso. Em estruturas pré-fabricadas, para isolamento térmico, em lajes de cobertura, painéis de vedação, em alvenarias de blocos entre outras aplicações.

Outra aplicação do lodo é seu uso na fabricação de tijolos. Um processo de fabricação de tijolos ecológicos é análogo ao de um tijolo cerâmico convencional que utiliza somente uma mistura de argilas naturais. No processo desenvolvido, na formulação de materiais primas do tijolo adiciona-se uma quantidade de lodo. A matéria orgânica do lodo é eliminada completamente pelo tratamento térmico, que se faz a uma temperatura superior a 900°C com no mínimo 3 horas de duração. Formam-se microporos que promovem um aumento de volume, devido à força expansiva dos gases e vapores formados, os quais em parte se desprendem da massa cerâmica, e parte permanecem retidos em seu interior. A formação desses poros, que diminui a densidade do produto final, é um fator importante, pois agrega propriedades como isolamento térmico e acústico ao tijolo. Como o processo de fabricação de um tijolo cerâmico necessita de altas temperaturas, provavelmente há a ocorrência de calcinação/sinterização (INGUNZA *et al.*, 2011). Sendo assim, componentes potencialmente tóxicos como: óxidos de zinco, cádmio,

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

níquel, cromo, chumbo e cobre, são englobados pela matriz cerâmica. Isto ocorre pelo fato de que a fase líquida, formada nas argilas em altas temperaturas, reage e integra todos os óxidos metálicos. Assim como para tijolo cerâmico este resíduo pode ser empregado, também poderá ser utilizado na fabricação de telhas cerâmicas, blocos cerâmicos entre outros, esses produtos, como citado anteriormente, podem ser utilizados em obras civis, já que apresentam resultados satisfatórios em ensaios de solubilização em água (MORAIS *et al.*, 2006).

2.2. Biomassa Vegetal

Estudos têm mostrado o grande aumento de contaminação ambiental decorrente da quantidade e disposição inadequada de resíduos vegetais, tanto em solo como meio aquoso, os quais vêm causando sérios problemas ambientais, em organismos e seres humanos. Um dos maiores causadores são as indústrias que produzem efluentes de constituição diferentes umas das outras, com variados tipos de poluentes inorgânicos (SANTOS *et al.*, 2015; FIGUEIREDO *et al.*, 2005; SOURJA *et al.*, 2005; NAMASIVAYAM e SUMITHRA, 2005; ABDELWAHAB *et al.*, 2006; EL-SIKAILY *et al.*, 2006 e NOROOZI *et al.*, 2007).

Um dos aspectos importantes são as contaminações via metais, os quais estão, na maioria dos casos, presentes nos efluentes. Estes efluentes, em muitas vezes, são despejados indiscriminadamente em corpo de água, causando poluição aquática. A poluição ambiental causada por metais potencialmente tóxicos é também oriunda de processos agrícolas (ACAR, MALKOC, 2004).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Em observância a estes aspectos, vê-se a necessidade de um maior conhecimento sobre este tipo de contaminante.

De acordo com Martins (2004), os metais são poluentes abundantes e persistentes. São encarados como poluentes perigosos do meio aquático devido à sua larga permanência como resultado da sua não degradação e a sua toxicidade mesmo em baixas concentrações e, ainda, à facilidade com que se incorporam nas cadeias alimentares e conseqüente concentração nos organismos. Esta última característica torna-os particularmente perigosos para o homem, pois se situa no topo de uma série de cadeias alimentares.

Devido ao amplo efeito exercido pelos metais, não são conhecidos todos os mecanismos de ação tóxica destes compostos (MYERS *et al.*, 2000), havendo a necessidade estudos para cada caso (SANTOS *et al.*, 2015).

Uma alternativa para a adsorção de contaminantes inorgânicos em sistemas aquosos é o uso de resíduo agrícola (biomassa vegetal), estes resíduos podem ser utilizados secos ou na forma de biocarvão, muitas vezes, os resultados obtidos são bons (SANTOS *et al.*, 2015; AYRANCI e DUMAN, 2006). Os processos de adsorção que utilizam a biomassa seca ou o biocarvão como material adsorvente no processo é conhecido como biossorção. A biossorção é um fenômeno que ocorre por meio de interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, quando estes possuem afinidade química pelo metal (SANTOS *et al.*, 2015).

Atualmente o interesse na produção de materiais adsorventes alternativos, tem aumentado, pois podem substituir produtos existentes no mercado, os quais tem um custo mais elevado. Os produtos utilizados para este fim são comumente as cascas de frutas ou partes de vegetais, uma vez que são resíduos oriundos de atividade agrícola e apresentam custo mais

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

baixo em relação a outros materiais (SANTOS, *et al.* 2015; VIEIRA *et al.*, 2011).

Além dos usos como material adsorvente, uma alternativa, que se tem é reaproveitar o resíduo agroindustrial, como uma fonte alternativa de energia, ao invés de dispô-lo em solo ou aterro sanitário (MAIA e MORAIS, 2016).

O uso de biomassas para a produção de novos compostos químicos com aproveitamento energético está diretamente ligado ao desenvolvimento sustentável e a possibilidade de comercialização de seus subprodutos, sendo que um dos principais processos de conversão é a pirólise (HUANG *et al.*, 2011). A pirólise produz um carvão vegetal, também conhecido como biochar, desses resíduos agroindustriais. O biochar apresenta um poder calorífico maior quando comparado com biomassa seca (MAIA e MORAIS, 2016).

As biomassas são comumente utilizadas para produção de energia e produção de combustíveis sólidos (briquetes), para geração de energia/bioenergia. Algumas biomassas são utilizadas para queima e geração de calor, e usadas pelas indústrias no setor de caldeiraria para geração de vapor. Em outros casos, usa-se para geração de energia elétrica, ou seja, gera-se a energia na forma de calor e através de uma turbina tem-se a conversão para energia elétrica. Na maioria dos casos o material utilizado é madeira. Pode ser utilizada ou aproveitada de resíduos de madeiras, poda de árvores, ou mesmo de corte em florestas do cultivo de eucalipto, por exemplo, (BALATINECZ, 1983; BHATTACHARYA, 2004; FENGEL e WEGERER, 1989; LENÇO, 2010; QUIRINO, 2002; VALE e GENTIL, 2008; SCHÜTZ *et al.*, 2010). Mas estes materiais apresentam, assim como, o bagaço de cana-de-açúcar a lignina, que por sua vez necessita de

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

temperaturas mais elevadas para sua decomposição, normalmente, isto ocorre até a temperatura de 550°C (LEHMANN, 2007; REED, 2002).

Também existem trabalhos desenvolvidos com a utilização de outras biomassas provenientes de atividades agrícolas como, palha de milho, soja, bagaço de laranja, casca de laranja, pimenta vermelha dentre muitos outros, os quais são recentemente, estudados, e aproveitados como fonte renovável de energia (SANTOS *et al.*, 2015; MAIA e MORAIS, 2016).

3. RELEVÂNCIA

A preservação e o controle ambiental, a mensuração e o monitoramento de contaminantes e resíduos dispostos irregularmente são de suma importância, pois apenas desta maneira se terá um controle efetivo da poluição.

Neste contexto vê-se a necessidade de tratar os poluentes inorgânicos e orgânicos, presentes em efluentes líquidos, pois desta forma haveria uma diminuição do impacto ambiental decorrente do processo produtivo.

Percebe-se também a importância de se ter um controle e uma adequada disposição dos resíduos gerados tanto em Estações de Tratamento de Efluentes como os de atividade agroindustrial.

Em função destas perspectivas vê-se a importância de pesquisas avançadas, no que tange a qualidade dos resíduos gerados, para um reaproveitamento adequado e nobre, podendo até dispor de valor agregado a estes produtos.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar o reaproveitamento dos resíduos gerados em estações de tratamento de esgoto e biomassa vegetal oriunda de atividades agroindustriais, em materiais cerâmicos, bioenergia e remoção de poluentes.

4.1.1. Objetivos Específicos

- Avaliação do processo de sinterização por microscopia de aquecimento e caracterização da amostra;
- Estudo de combustão e pirólise do lodo de esgoto;
- Biossorção de metais potencialmente tóxicos em casca de laranja pirolisada;
- Reaproveitamento de resíduos agroindustrial como fonte bioenergia;

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Experimental I: Trata-se da parte experimental relacionadas com os trabalhos, onde o estudo foi realizado com lodo de esgoto.

5.2. Experimental II: Trata-se da parte experimental relacionada aos trabalhos, onde o estudo foi realizado com biomassa vegetal.

5.1. Experimental I: Materiais e Métodos

5.1.1. Lodo de Esgoto

O lodo foi coletado na estação de tratamento situada na cidade de Barueri, na região metropolitana de São Paulo, diretamente das placas do filtro prensa, antes de seu descarte para o solo para evitar o contato com o mesmo. As amostras foram secas a uma temperatura de 110°C até peso constante. Os produtos secos de três amostragens foram misturados e moídos em um moinho de bolas de alumina, até ficar com partículas menores que 0,15mm, totalmente passantes em peneira ABNT nº. 100. As amostras também foram sinterizadas a temperatura de 1050°C por 3 horas.

5.1.2. Fluorescência de raios-X

A composição química do lodo de esgoto sinterizado a 1050°C foi analisada pelo equipamento de Fluorescência de raios-X utilizado foi o FRX – Modelo PW2400 da Philips Ltd. (EUA), com tubo do tipo PW2592/15 Rh com pastilhas de fundição em metaborato e tetraborato de lítio.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise de Energia Dispersiva de raios-X

Análises em microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de análise de energia dispersiva de raios-X foram realizadas em equipamento da marca Philips – modelo XL-30, com detector de elétrons secundários.

5.1.4. Análise Térmica por Microscopia de Aquecimento

Para acompanhamento da variação dimensional decorrente de fenômenos de dilatação e retração em função da temperatura de processamento térmico, uma amostra de pó de lodo de esgoto pré-queimada a 600°C, foi prensada em dispositivo manual para formar um cubo com aresta de 2mm. Este espécime foi analisado em Microscópio de Aquecimento da LEITZ WETZAR, Alemanha, o qual é acoplado a uma vídeo-câmara VVC, com interface para microprocessamento de imagens. O sistema de medida de temperatura é da THERMA modelo 2280-2 e o sistema de controle de temperatura na faixa de 400°C a 1500°C, foram fabricados pela THERMA, modelo TH 2131 P-201-000. As imagens foram obtidas utilizando uma razão de aquecimento de 10°C/min, em ambiente estático, sem uso de gás de purga.

5.1.5. Análise Térmica

Para realização de análises térmicas diferenciais (DTA) e análises termogravimétricas (TG) foi utilizado o analisador TG/DTA Simultâneo da TA-Instruments modelo SDT2960. As amostras foram colocadas em

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

cadinho de platina, utilizando ar ou nitrogênio como gás de arraste, com vazão de 100 ml/min e razão de aquecimento de 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min de 25°C a 1000°C.

5.1.6. Difração de raios-X

Para a análise de difração de raios-X (DRX) foi utilizado o aparelho da Siemens modelo D5000, Alemanha, com radiação K- α do cobre, com valores de 2θ de 3°C a 65°C, com passo de 0,05 por segundo. Os dados obtidos foram interpretados usando o programa DiffracPlus, utilizando o banco de dados do “International Center for Diffraction Data” (ICDD) – PDF2, versão 2001.

5.2. Experimental II: Materiais e Métodos

5.2.1. Biomassa Vegetal

As cascas de laranja (*Citrus sinensis*) e foram lavadas com água destilada e detergente, para reduzir fragmentos, das cascas de dimensões medindo aproximadamente 5x5 cm e, em seguida, colocadas num forno (Solab 100/42) a 110°C durante três dias para a secagem da amostra. Após a secagem, as cascas foram moídas e peneiradas para obter partículas medindo 0,074 mm de tamanho. Um número de passos analíticos foi realizado num único lote, a fim de minimizar as diferenças de potencial, uma vez que a variedade escolhido está presente em todos os estados.

Para a *Capsicum baccatum* var. *pendulum* (pimenta vermelha), foram seguidos procedimentos semelhantes, porém a amostra foi seca a 105°C até

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

peso constante, para posterior análise. Os experimentos com pimenta vermelha foram apenas realizados com a amostra seca.

A seguir estão análises utilizadas no artigo que usou a casca de laranja como biomassa.

5.2.2. Resíduo de casca de laranja: preparação do biochar

Os experimentos de pirólise foram realizadas num forno de mufla (385/3 Marconi MA) sob pressão atmosférica e sob condições parcialmente inertes. Em todos os experimentos, uma amostra do pó seco de casca de laranja pesando 0,6 g foi colocada num cadinho de porcelana na posição semifechada. Quinze cadinhos com condições semelhantes foram colocadas num forno mufla, a seguir aqueceu-se até que os picos de 250°C, 350°C e 450°C.

5.2.3. 5.2.3 Análise Elementar e Fluorescência de raios-X

Os elementos foram determinados usando o equipamento da Perkin Elmer 2400, analisador elementar CHN. O conteúdo de enxofre foi medida usando analisador Horiba Jobin enxofre elementar Yvon. O teor de oxigênio foi calculado usando o método de diferença.

Para equipamento de fluorescência de raios-X (FRX) foi usado - Modelo PW2400 da Philips Ltd. (EUA), utilizando um ânodo do tubo de raios-X de Rh, que usa oito tipos de cristais com um limite de detecção de 1-10 ppm.

5.2.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi realizada no FT-IR espectrofotômetro (Varian 660-IV). As amostras foram preparadas numa razão de 3% da amostra a 97% de KBr. A detecção e recolha da gama do espectro de 4000-400 cm^{-1} com 8 cm^{-1} de resolução espectral e foi feito 32 acumulações para cada amostra.

5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica do pó seco (PS) e as biochars (BC) foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento FEI Inspezione S 50.

5.2.6. Análise Térmica

Para a realização de análise térmica foi utilizado o analisador TGA-DSC simultâneo da TA Instruments o SDT-Q600. Aproximadamente 2 mg das amostras foram colocadas em cadinhos de alumina, usando ar ou nitrogênio como gás de arraste, com uma vazão de 100 mL/min. As amostras foram aquecidas de 20°C a 800°C, a diferentes razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min. O “software” do equipamento forneceu as curvas de análise termogravimétrica (TG), análise termogravimétrica derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

5.2.7. Energia de Ativação

Diferentes métodos podem ser escolhidos e usados para calcular os parâmetros cinéticos, como os métodos não isotérmicos. Os métodos não-isotérmicos requerem um conjunto de ensaios experimentais em diferentes razões de aquecimento. No presente trabalho a energia de ativação foi obtido a partir do método não-isotérmico de Kissinger (1957). O método utilizado para estes cálculos utiliza a equação 1:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = C - \left(\frac{E}{R.T_{\max}}\right) \quad (eq.1)$$

onde E, R, T_{\max} , β e C são respectivamente: a energia de ativação, constante dos gases, temperatura do pico, taxa de aquecimento e constante de interação.

5.2.8. Biossorção

A capacidade de biossorção da casca de laranja seca e como biochar aos metais zinco, alumínio, cobre, níquel, cádmio e chumbo em solução aquosa foram analisados usando um equipamento espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado - ICP-OES (Agilent Technologies 700). As soluções destes metais foram preparadas a partir de soluções-padrão (1000 mg/L) em concentrações que variam de 2-4 mg/L. Além disso, as amostras foram preparadas e testadas como uma solução multi-elementar, contendo todos os metais acima mencionados, nas mesmas concentrações que foram descritos anteriormente.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

As experiências de biossorção foram realizadas a 25°C, com valor de pH de 2, por agitação de 0,2 g da amostra com 250 ml de solução em um agitador orbital (Protech Modelo 721), durante 15 minutos para homogeneização da solução. As alíquotas foram retiradas e filtradas. Após a filtração, o filtrado foi analisado. Os tempos de contato foram de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.

5.2.9. Isotermas

A capacidade de adsorção e a intensidade foram calculadas usando as isotermas de Freundlich (1906) e Langmuir (1918). O modelo da isotérmica de Langmuir assume uma monocamada numa superfície homogênea tendo um número finito de locais de adsorção. O modelo é expresso pela equação 2:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_1 \cdot C_e}{1 + K_1 \cdot C_e} \quad (eq. 2)$$

onde Q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de peso de adsorvente em equilíbrio (mg/g), Q_m a capacidade de adsorção de monocamada (mg/g), K_1 é a constante de Langmuir ou constante de equilíbrio da adsorção (mg/g) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L). A linearização da equação de Langmuir é dada pela equação 3:

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_1 Q_m} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (eq. 3)$$

O modelo de Freundlich assume energia de superfície heterogênea. O modelo é representado pela equação 4:

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (eq. 4)$$

onde K_f é a constante de Freundlich $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$, Q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de peso de adsorvente em equilíbrio (mg/g) , C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L) e $1/n_f$ é o fator de heterogeneidade. O modelo linearizado é dado pela equação 5:

$$\log Q_e = \log k_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \quad (eq. 5)$$

A seguir estão análises utilizadas no artigo que usou o resíduo de pimenta vermelha como biomassa vegetal.

5.2.10. Resíduo de Pimenta Vermelha: Análise Térmica e Poder Calorífico

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando três razões diferentes de aquecimento, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$ e $10^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando um equipamento de DSC-TGA simultâneo da TA Instruments, modelo SDT Q600, a partir de 25°C a 1000°C . Foi usado ar como gás de arraste com uma vazão de $120 \text{ ml}/\text{min}$. Utilizou-se amostras homogêneas de $1,5 \text{ mg}$ cada (valor aproximado) de biomassa, foram utilizados cadinhos de alumina em cada corrida. O “software” do equipamento forneceu as curvas de termogravimetria (TG) e as curvas de termogravimetria derivada (DTG).

Para medida do poder calorífico foi utilizada a bomba calorimétrica IKA C-200, em atmosfera de oxigênio com pureza de $99,5\%$.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

5.2.11. Estudo Cinético

Neste trabalho foi utilizado para se determinar os parâmetros cinéticos o modelo proposto por Ozawa-Flynn-Wall (OFW). Este método requer diferentes razões de aquecimento, para observar o comportamento da amostra de biomassa diante dos efeitos de temperatura. A determinação do comportamento termo-cinético de biomassa permite o controle de mecanismo de decomposição da biomassa em função da pressão, da temperatura e de combustão (CEYLAN; TOPÇU, 2014).

O método de isoconversão proposto por Ozawa-Flynn-Wall é representado pela equação 6:

$$\ln(\beta) = C_{\alpha} - \frac{E_{\alpha}}{R.T} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde:

- β = a taxa de aquecimento;
- E_{α} = energia de ativação aparente;
- C_{α} = função do grau de conversão α ;
- R = constante universal dos gases 8.31 J/K mol;
- T = temperatura absoluta (K).

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados utilizando o método isoconversional proposto por OFW, os parâmetros calculados foram o fator pré-exponencial (A), a entalpia (ΔH), a energia livre de Gibbs (ΔG) e as mudanças de entropia (ΔS). Para essas determinações aplicou-se equações (7), (8), (9) e (10), também propostas por (KIM; KIM; KIM, 2010; XU; CHEN, 2013).

$$A = \beta \cdot E_{\alpha} \cdot \exp\left(\frac{E_{\alpha}}{R.T_m}\right) / R \cdot T_m^2 \quad (\text{eq. 7})$$

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

$$\Delta H = E_{\alpha} - RT \quad (eq. 8)$$

$$\Delta G = E_{\alpha} + R \cdot T_m \cdot \ln \left(\frac{K_B \cdot T_m}{h \cdot A} \right) \quad (eq. 9)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (eq. 10)$$

Onde:

K_B = constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K);

h = constante de Plank ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s);

T_m = temperatura do pico da DTG.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões foram divididos em partes: a primeira apresenta resultados referentes aos artigos sobre lodo de esgoto; a segunda parte trata de artigos referentes à biomassa vegetal.

6.1. PARTE I: ARTIGOS COM LODO DE ESGOTO

6.1.1. Composição Química do Material Sinterizado

A Tabela 6.1 apresenta resultados da composição química da amostra sinterizada, as medidas foram realizadas por fluorescência de raios-X. Foram realizadas análises do lodo de esgoto sinterizado a 1050°C por 3 horas, onde se obteve os óxidos e suas quantidades. Os resultados apresentaram uma composição química típica de um material cerâmico obtido após um processo de queima a altas temperaturas.

Tabela 6.1 – Composição química dos óxidos formados após sinterização a 1050°C por 3 horas.

Óxidos	% em peso
SiO ₂	39,68
Al ₂ O ₃	21,89
MnO	0,10
MgO	1,86
CaO	7,23
Na ₂ O	0,54
K ₂ O	1,41
TiO ₂	1,81
P ₂ O ₅	10,35
Fe ₂ O ₃	15,13

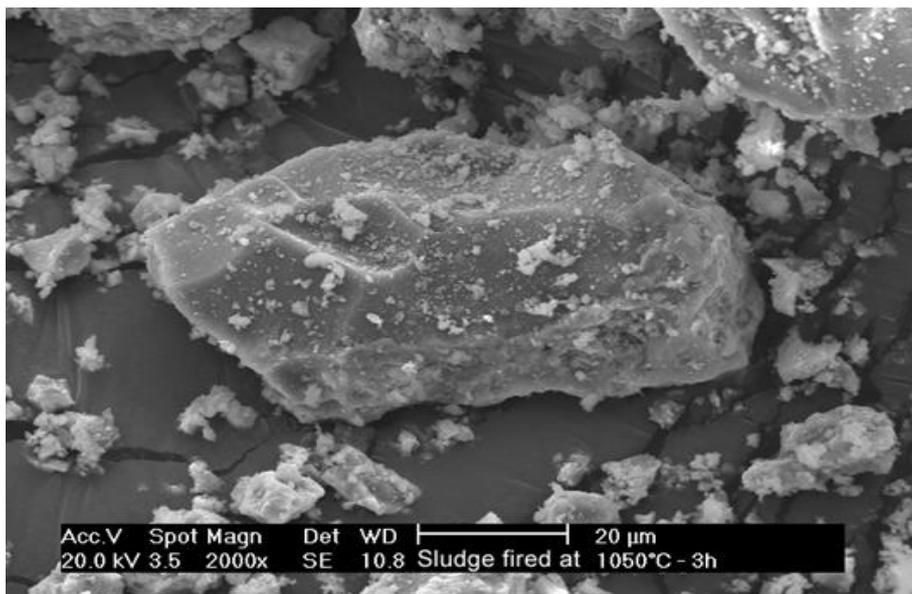
Fonte: (Dweck *et al.*, 2009).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

6.1.2. Morfologia Típica e Composição Elementar

A Figura 6.1 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, de uma partícula de lodo de esgoto, após o processo de sinterização, ocorrido a 1050°C. A Figura 6.3 apresenta o resultado das análises de energia dispersiva de raios-X de um ponto típico identificado como fase cinza, como se vê na Figura 6.2. A fase branca apresentou componentes maiores, como o oxigênio e o silício, com uma menor presença de alumínio, ferro e cálcio, elementos que estão presentes nas fases cristalinas do material sinterizado. A análise realizada por difração de raios-X identificou na fase cristalina, o quartzo (SiO_2), a tridimita (SiO_2), a hematita (Fe_2O_3), mulita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). O potássio identificado, que vê na Figura 6.3, é devido a ilita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), a qual foi identificada, na amostra de lodo seco.

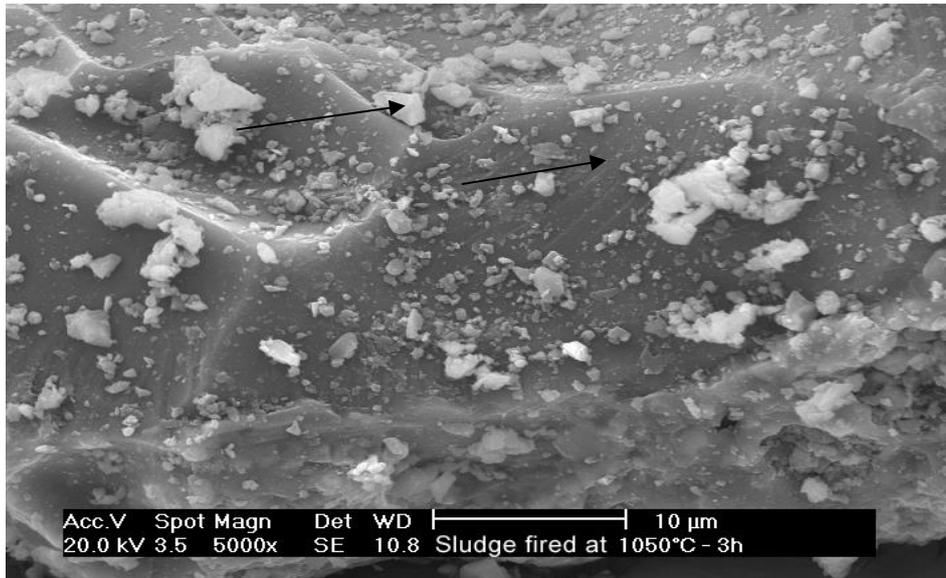
Figura 6.1 - Micrografia de lodo sinterizado a 1050°C por 3 horas com aumento de 2000x.



Fonte: (Dweck *et al.*, 2009).

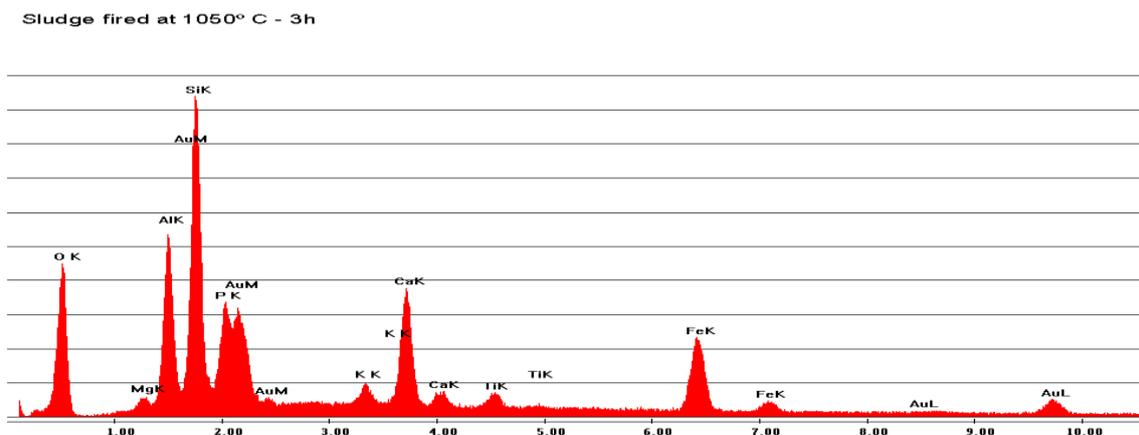
Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.2 - Micrografia de lodo sinterizado a 1050°C por 3 horas com aumento de 5000x. (Setas superior e inferior indicam, respectivamente, pontos de fases: branca e cinza analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X).



Fonte: (Dweck *et al.*, 2009).

Figura 6.3 - Espectro por energia dispersiva de raios-X do ponto característico analisado da fase cinza do lodo sinterizado a 1050°C por 3 horas.



Fonte: (Dweck *et al.*, 2009).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

A análise de energia dispersiva mostrou a presença de fósforo, e elementos como silício, alumínio, cálcio e ferro, em picos com maior intensidade, e elementos como potássio, titânio e magnésio, em picos de menor intensidade.

Como o fósforo não foi identificado na fase cristalina do material sinterizado, este fato indica que o fósforo está presente na composição da fase vítrea, a qual foi formada durante o resfriamento da respectiva fase líquida formada durante a sinterização. O formato conchocal da fase cinza da partícula, como se pode observar na Figura 6.2, é uma evidência de características vítreas.

6.1.3. Análise Térmica Dimensional por Microscópio de Aquecimento

A Figura 6.4 mostra as imagens registradas pelo microscópio de aquecimento as temperaturas de 400, 750, 900, 1000, 1050 e 1100°C. Nas imagens a contagem de seis quadrados, vistos na tela, corresponde ou representa o tamanho real da amostra, de 2 mm de aresta.

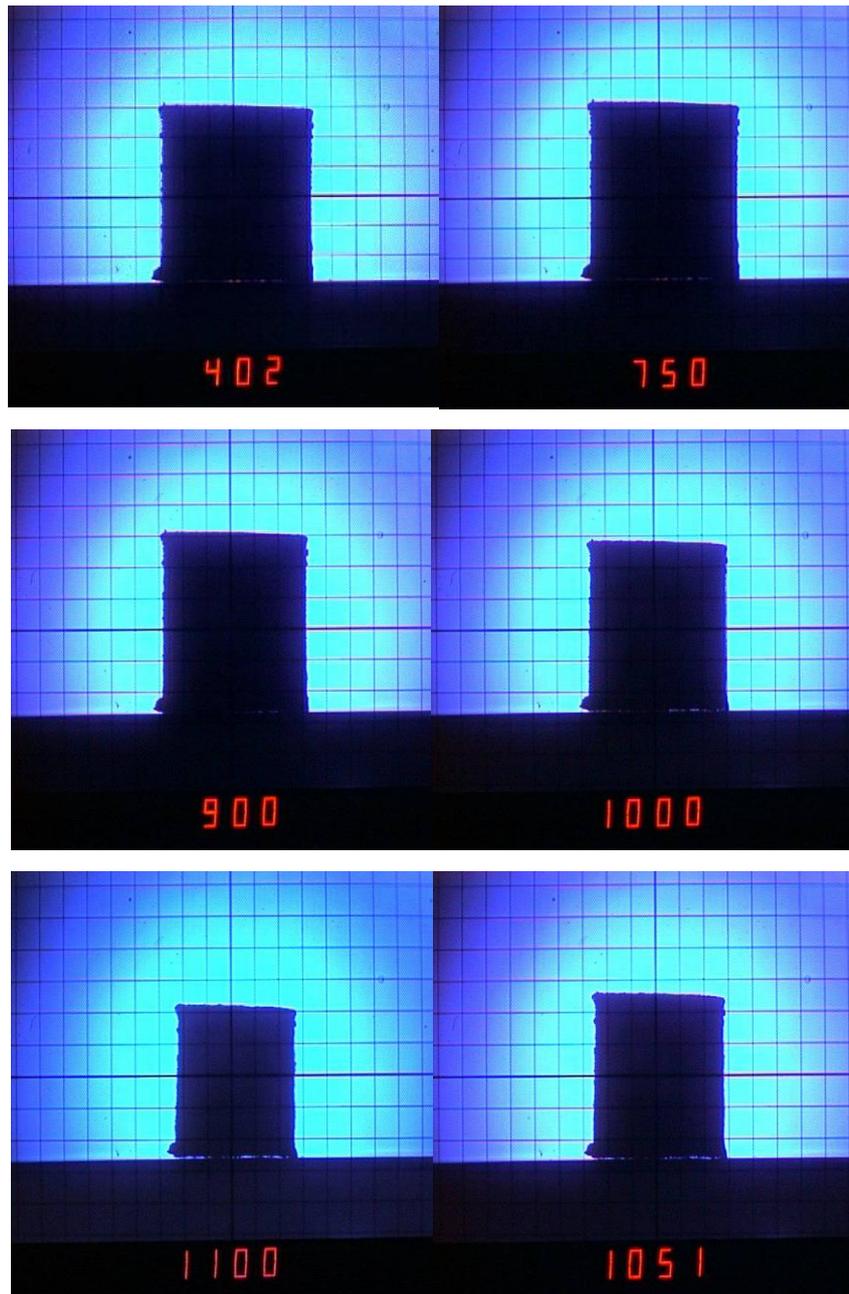
Observou-se um efeito de retração a partir de 900°C até a temperatura de 1100°C, característico do processo de sinterização por fase líquida. Esta formação foi confirmada por sua vez pela formação de fase vítrea, quando do resfriamento do lodo sinterizado a 1050°C, como discutido no item 6.1.2.

A Figura 6.5 foi construída através das medidas das arestas laterais do cubo nas imagens ampliadas. Pode-se observar nas curvas uma pequena expansão entre 600°C e 800°C pela ação de gases liberados nesta faixa. Após 800°C iniciou-se o processo de retração devido ao início do processo de sinterização, que se acelera a crescente formação de fase líquida que

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

progressivamente diminui o tamanho das arestas verificado até 1100°C, foi observado após este processo um encolhimento de aproximadamente 18%.

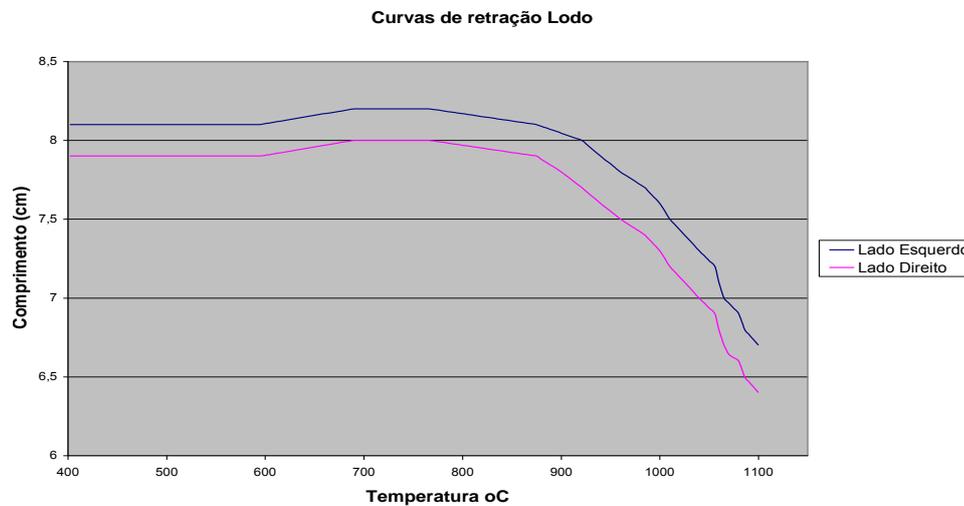
Figura 6.4 – Imagens obtidas pelo microscópio de aquecimento em diferentes temperaturas.



Fonte: (Dweck *et al.*, 2009).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.5 - Curvas de retração do lodo durante o processo de sinterização.



Fonte: (Dweck *et al.*, 2009).

6.1.4. Estimativas das Energias de Ativação em etapas de Combustão e/ou Pirólise do Lodo de Esgoto

O método utilizado para estes cálculos foi o descrito por Kissinger (1957), conforme a equação 1:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = C - \left(\frac{E}{R \cdot T_{\max}}\right) \quad (eq.1)$$

onde E , R , T_{\max} , β e C são respectivamente: a energia de ativação, constante dos gases, temperatura do pico, taxa de aquecimento e constante de interação, equação descrita, também, no item 5.2.7.

Este modelo foi originalmente desenvolvido para dados obtidos em curvas DTA, em reações do tipo sólido \rightarrow sólido + gás, onde a taxa máxima da reação é caracterizada pela temperatura do pico da curva DTA. Neste trabalho também foi considerado temperaturas de pico da DTG, onde se tem pontos de taxa máxima de perda de massa, e conseqüentemente,

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

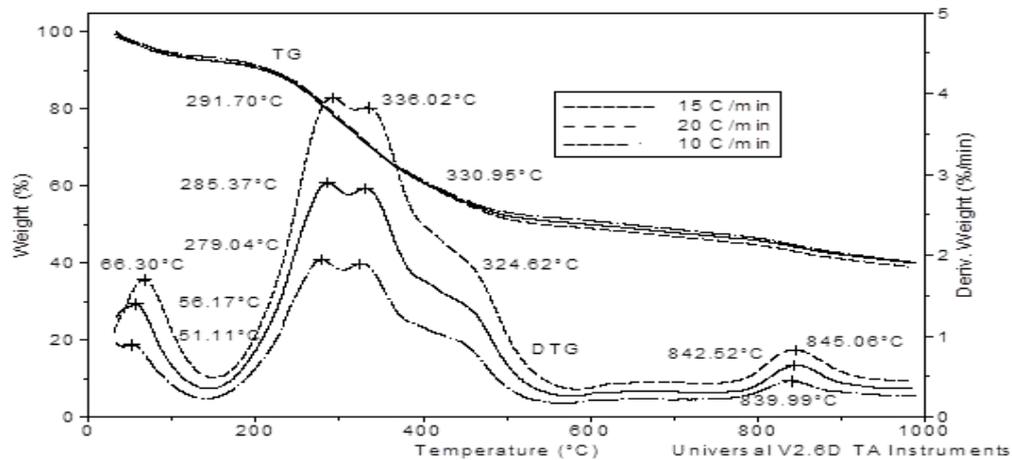
pontos de taxa máxima de reação, das diferentes etapas de decomposição (DWECK *et al.*, 2001; ADERNE, 2000).

Na Figura 6.6, pode-se observar as curvas TG e DTG do lodo aquecido na presença de nitrogênio. No 1º pico tem-se a liberação da água residual da amostra indo até aproximadamente até 150°C, onde se inicia a pirólise. Nesta figura, vemos nas curvas DTG uma perda de massa nas duas primeiras etapas (N1 e N2), devido à pirólise do material orgânico presente no lodo, que são identificadas entre 150°C e 350°C. Elas são seguidas por outras duas etapas entre 350°C e 550°C (N3 e N4). As temperaturas dos picos DTG mostradas na Figura 6.6, referem-se às etapas N1 e N2. As temperaturas T_{\max} dos picos DTG das transformações N3 e N4 não puderam ser determinadas, pois estas etapas que ocorrem sobrepostas são apenas evidenciadas por “ombros”, mais visíveis no caso da razão de aquecimento de 10°C/min. Nota-se que a 20°C/min elas ocorrem mais intensamente e mais superpostas, observando-se quase que apenas um “ombro” na curva DTG. A perda de massa continua após 600°C com uma taxa muito reduzida, onde ocorre à decomposição de um material carbonáceo residual. Os picos DTG da etapa N5, que ocorre entre 780°C e 920°C, são característicos de reação de decomposição da dolomita presente na amostra (DWECK e SOUZA SANTOS, 1991).

Na Figura 6.7, podemos observar as curvas DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio, nesta figura são identificados dois picos endotérmicos: o primeiro ocorre devido à liberação de água residual, e o segundo provavelmente devido alguma etapa inicial de volatilização. Os efeitos térmicos resultantes das etapas de decomposição (N1 à N5) que ocorrem durante a pirólise do lodo são pequenos e assim, não se pode obter os valores da T_{\max} , para se estimar as energias de ativação por DTA neste caso.

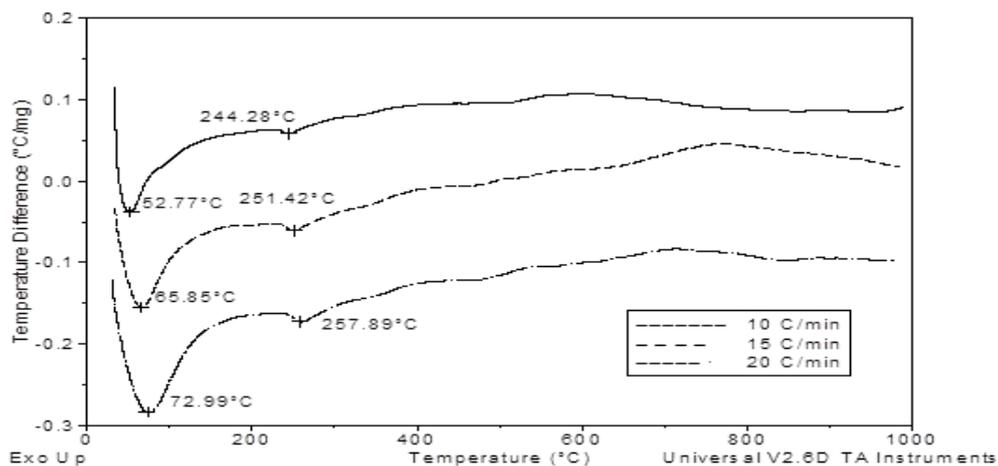
Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.6 - Curvas TG e DTG da queima do lodo de esgoto em atmosfera de nitrogênio obtidas a razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.



Fonte: (Morais *et al.*, 2010).

Figura 6.7 - Curvas DTA do lodo de esgoto em atmosfera de nitrogênio obtidas a razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.



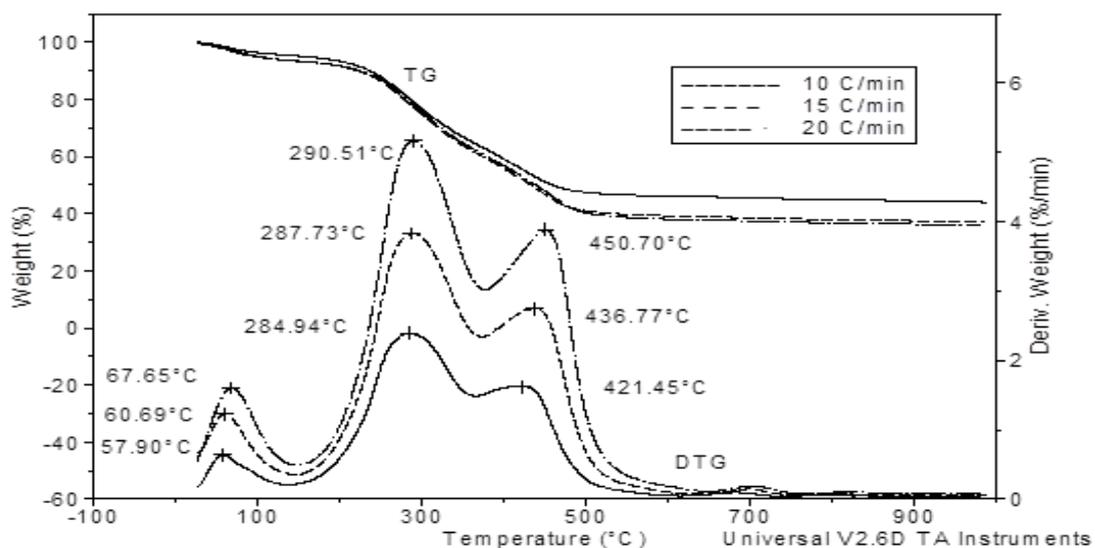
Fonte: (Morais *et al.*, 2010).

A Figura 6.8 abaixo apresenta as curvas TG/DTG da queima do lodo em ar, com razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min. As curvas DTG apresentam duas etapas de perda de massa, após o fim da etapa onde à liberação da água residual: a primeira (A1) ocorre de 150°C até

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

aproximadamente 360°C, correspondendo à etapa de pirólise e combustão do material orgânico, seguido por uma segunda etapa de combustão (A2) devido à queima do material orgânico residual, terminando a 600°C. Após esta temperatura, a perda de massa é muito pequena (MORAIS *et al.*, 2006), como ocorre também com outros resíduos de lodo municipal (FOLGUERAS *et al.*, 2003; OTERO *et al.*, 2002 e OTERO *et al.*, 2006), onde mostram, também, duas etapas de combustão dentro desta mesma faixa de temperatura.

Figura 6.8 - Curvas TG e DTG do lodo de esgoto em atmosfera de ar obtidas a taxas de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.



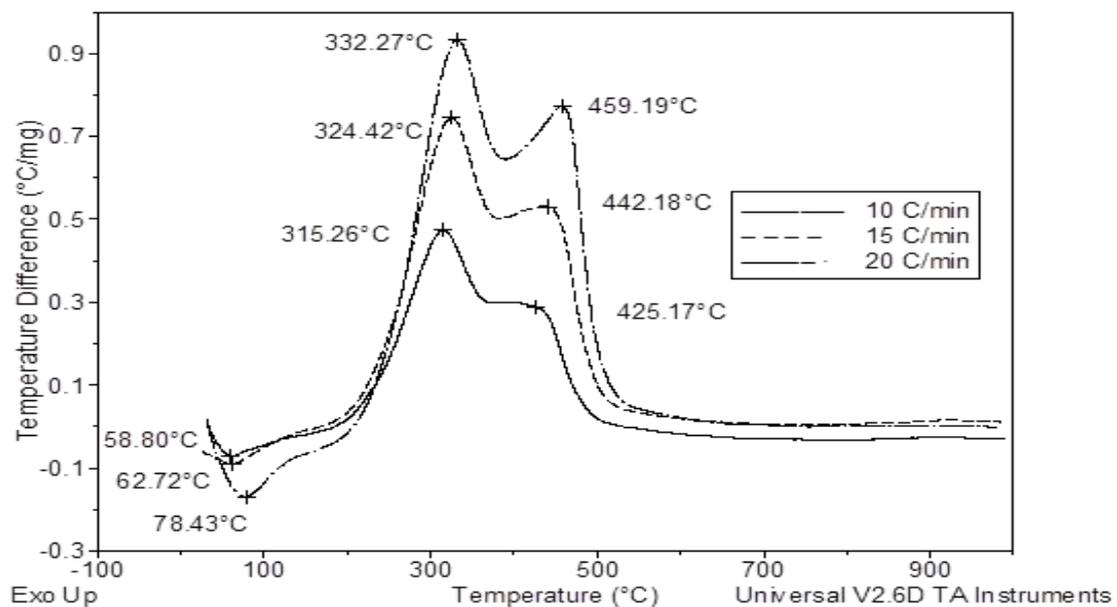
Fonte: (Morais *et al.*, 2010).

A Figura 6.9 apresenta as curvas DTA da combustão do lodo em presença de corrente de ar em diferentes taxas de aquecimento, mostra um primeiro pico endotérmico devido à liberação de uma água residual a qual vai até 150°C, seguido por um pequeno, mas extenso pico endotérmico até 250°C, devido a alguma volatilização ocorrida inicialmente, ou uma

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

pirólise ocorrendo antes da combustão. De 250°C até 360°C e desta temperatura até aproximadamente 600°C, nesse ponto estão dois picos DTA exotérmicos, correspondendo, respectivamente, a o efeito térmico de uma parte da etapa (A1) e à etapa (A2), dentro desta faixa de temperaturas.

Figura 6.9 - Curvas DTA do lodo de esgoto em atmosfera de ar obtidas a razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min.

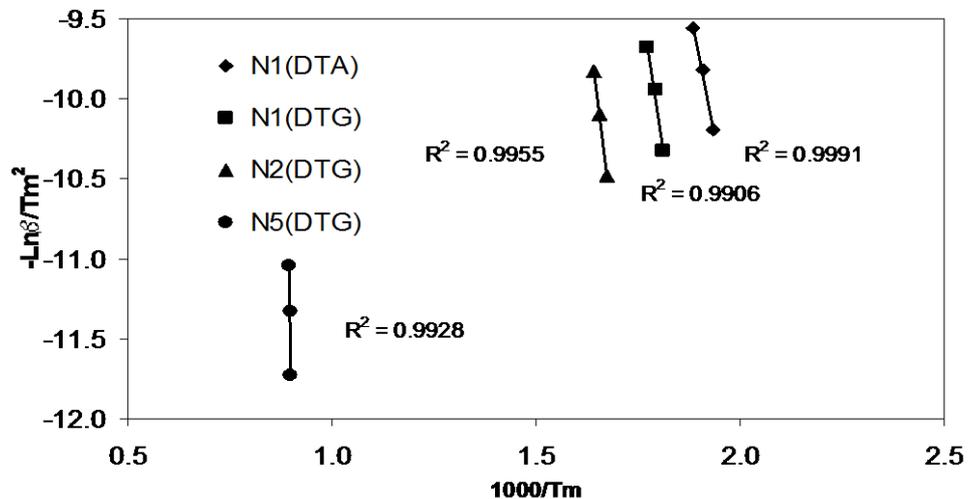


Fonte: (Morais *et al.*, 2010).

As Figuras 6.10 e 6.11 abaixo mostram, respectivamente, os gráficos plotados através da equação de Kissinger (1957), equação 1, das etapas de pirólise dos picos N1, N2 e N5 e das etapas de combustão A1 e A2 obtidas dos picos DTG e DTA com muito bons índices de correlação (R^2).

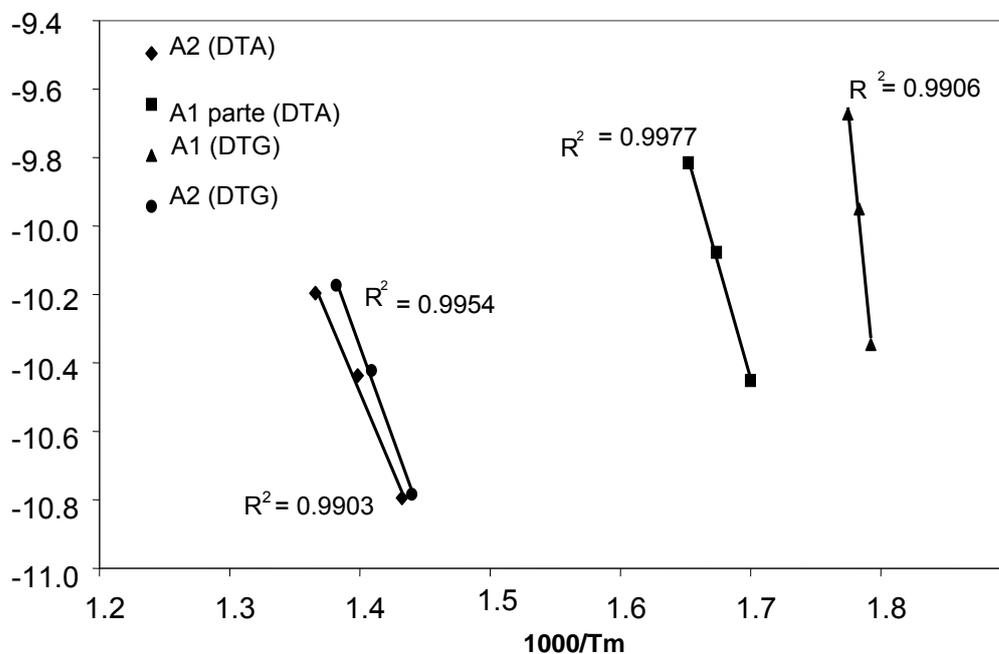
Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.10 - Correlações de Kissinger para as etapas N1, N2 e N5 de pirólise do lodo.



Fonte: (Morais *et al.*, 2010).

Figura 6.11 - Correlações de Kissinger das etapas A1 e A2 de combustão do lodo de esgoto.



Fonte: (Morais *et al.*, 2010).

Para as condições de aquecimento do lodo em atmosfera inerte de nitrogênio, dos picos DTG, pôde-se plotar os pontos como mostra a Figura

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

6.10, e com a equação 1, pôde-se calcular as energias de ativação de N1, N2 e N5 nas etapas de pirólise ocorridas, as quais foram respectivamente 132, 174 e 1388kJ/mol. Do pico DTA, calculou-se a energia de ativação da etapa N1 e obtive-se o valor de 108kJ/mol.

Para condições de queima do lodo em atmosfera de ar, dos picos DTG, foram construídos os gráficos mostrados na Figura 6.11, relativos às etapas de combustão A1 e A2, e as energias de ativação, foram respectivamente 316 e 88kJ/mol. Dos picos DTA respectivos, as energias de ativação das etapas de parte de A1 e A2 foram 111 e 75kJ/mol. A baixa energia de ativação obtida da etapa A1, a partir do pico DTA, quando comparado com a da etapa A1 obtida a partir do pico da DTG, pode ser devida aos seguintes fatos: Os picos DTG da etapa A1 envolvem o processo conjunto de perda de massa por pirólise e o de combustão que se seguem e a respectiva energia de ativação respectiva. Já os picos DTA que foram visualizados na Figura 6.9 para a etapa A1, para cada razão de aquecimento que ocorreram a temperaturas mais elevadas do que os respectivos picos DTG. Como a pirólise é um processo endotérmico e a combustão exotérmica a parte de pirólise e início de combustão não estão sendo visualizados. Tudo indica que a parte da etapa A1 visualizada no pico DTA, trata mais da fase em que a combustão já estava estabelecida, onde o efeito exotérmico era o dominante e este efeito gerou energia para manter a decomposição do lodo, resultando em uma energia de ativação menor.

Para a etapa A2 de combustão, a energia de ativação estimada pelos picos DTA apresenta-se quase equivalente à estimada pelos picos DTG correspondentes mostrando que, tanto os efeitos de perda de massa como os de efeitos térmicos correspondentes tratam das mesmas transformações. É interessante notar que, quando estimadas via temperaturas dos picos

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

DTG, a soma das energias de ativação das etapas N1 e N2 é aproximadamente a mesma que a da etapa A1.

6.2. PARTE II: ARTIGOS COM BIOMASSA VEGETAL

As discussões a seguir referem-se ao trabalho realizado com casca de laranja.

6.2.1. Caracterização da Amostra Seca e dos Biochars

Inicialmente determinou-se a perda de massa do biochar em relação à amostra seca. As percentagens de perda de massa obtidas a 250°C, 350°C e 450°C foram de 46,53% (m/m), 61,89% (m/m) e 77,09% (m/m), respectivamente.

A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que a amostra seca apresenta uma superfície com poros estruturados e heterogêneos. Observou-se que com um aumento da temperatura de pirólise, houve uma diminuição no tamanho das partículas do material e um aumento da sua porosidade. A amostra seca é muito mais densa, homogênea, plana e com uma superfície sólida, quando em comparação com o biochar. O biochar formado a 250°C, também apresenta uma superfície plana e densa. No entanto, pode ser ainda notado que as maiores concavidades e depressões no material. Observou-se que o biochar formado a 450°C, apresentou um aumento de superfície com concavidades e poros que foram expostos.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

A Tabela 6.2 mostra os resultados de fluorescência de raios-X das amostras seca e pirolisadas (biochar). Pode ser observado que um aumento na concentração de elementos detectados, especialmente de potássio e de cálcio, foi devido ao fato de que os compostos voláteis foram decompostos a temperaturas mais elevadas.

Tabela 6.2 - Teor de óxidos na casca de laranja seca e nos biochars (BC) em diferentes temperaturas (mg/kg).

Óxidos	Casca seca	BC 250 °C	BC 350 °C	BC 450 °C
K₂O	16170	19900	27600	50900
CaO	7510	10830	18400	31400
MnO	<LD	13.8	17	29.6
Fe₂O₃	71	101	136	301
CuO	59.8	97.8	174.5	272
ZnO₂	37.9	61.3	107.3	172.8
SrO	34.2	52.8	68.4	146

(LD) = Limite de Detecção.

Fonte: (Santos *et al.*, 2015).

A Tabela 6.3 mostra os valores de carbono total (C_{tot}), o hidrogênio total (H_{tot}), nitrogênio (N) e enxofre (S) contidos nas amostras analisadas. Pode ser ainda observado que o conteúdo C moderada (62%), níveis elevados de oxigênio (O) (30% da média de quatro amostras), e baixos níveis de H (4,5%), N (2,4%) e S (0,4%). Os níveis de cinza obtida (no máximo 7,8%) estavam dentro dos parâmetros para resíduos sólidos secos de biomassa vegetal. Os materiais apresentaram níveis moderados de oxigênio e níveis mínimos (%) de cinzas e enxofre. Portanto, após observação experimental sugeriu-se o uso destes materiais como combustíveis renováveis.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Tabela 6.3 – Resultado da análise elementar da casca seca e dos biochars.

	Casca seca	BC 250 °C	BC 350 °C	BC 450 °C
Teor elementar (%)				
C	44,5	53,3	56,2	62,1
H	6,1	4,8	3,4	3,6
O*	47,3	39,4	37,1	30,9
N	1,5	1,9	2,6	2,4
S	0,4	0,3	0,4	0,8
Cinzas	4,0	5,0	7,6	7,8

*O teor de oxigênio foi calculado por diferença.

Fonte: (Santos *et al.*, 2015).

6.2.2. Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FT-IR da casca seca apresentaram um grande número de picos, o que indica um material com uma maior complexidade. A grande absorção de banda larga, distribuídos em torno de $3,436\text{ cm}^{-1}$ correspondentes às vibrações de alongamento dos grupos S-H foi devido às interações moleculares, que ocorrem devido à presença de grupos carboxílicos e fenólicos e desaparecem com maior carburação durante o processo de pirólise. Para mencionar ainda, associações macromoleculares, tais como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, bem como pectina, celulose e lignina, exibir a presença de grupos hidróxido livres na superfície do material adsorvente. Os picos observados em 2927 cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento C-H vibrações dos ácidos alifáticos. Os picos observados em 1697 cm^{-1} poderiam ser atribuídos às vibrações de alongamento das ligações de grupos carboxílicos não iônicos ($-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$), característico dos ácidos carboxílicos ou de seus ésteres. Os picos observados a 1543 e 1382 cm^{-1} correspondem a vibrações assimétricas e

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

simétricas de C = O de grupos iônicos carboxílicos (-COO-), respectivamente. As vibrações de grupos de ácido alifático no pico de 1193 cm^{-1} podem ser atribuídas ao fato de que não é possível a deformação de grupos C = O e a formação de alongamento dos grupos OH de ácidos carboxílicos e fenóis. Os picos observados na região de 1095 cm^{-1} podem ser relacionados com as vibrações de alongamento do C-OH de álcoois e ácidos carboxílicos.

6.2.3. Análise Térmica

A Figura 6.12 apresenta as curvas TG em atmosfera inerte e oxidante assim como as respectivas curvas DTG. A análise da curva TG da amostra de casca seca apresentou, pelo menos, três diferentes eventos de perda de massa até 800°C. A massa da amostra diminui continuamente entre a temperatura ambiente e a temperatura final da experiência, isso foi relacionado com o processo de desidratação e a degradação térmica dos componentes estruturais da casca de laranja. A perda de massa inicial, até a temperatura de 150°C, foi relacionada com a perda de humidade. As outras fases onde se têm perdas de massa podem estar associadas à decomposição da biomassa de seus três principais componentes estruturais, hemicelulose, celulose e lignina, conforme também citado por (ZAPATA *et al.*, 2009). A partir de 150°C a 350°C, foi possível observar uma grande perda de massa, caracterizada por um pico da DTG. Este evento foi atribuído à degradação da hemicelulose, compatíveis com as dos valores descritos por Zapata *et al.*, (2009) que mostraram que as hemiceluloses decompõem numa temperatura de 200-260°C, dando origem a mais produtos voláteis.

Às temperaturas de 260-360°C, foi possível observar o efeito da decomposição de hemicelulose, predominando a degradação da celulose.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Heikkinen *et al.*, (2004) em um estudo de análise térmica de *Pinus* demonstrado por ambas as curvas de TG e DTG a lignina e a hemicelulose começaram a decompor-se a uma temperatura mais baixa do que a própria celulose. A estrutura rígida de celulose apresenta uma estabilidade térmica mais elevada do que as hemiceluloses (ZAPATA *et al.*, 2009). No entanto, a casca de laranja é composta principalmente por: pectina, açúcares, celulose e hemicelulose, e lignina, mas em baixo teor.

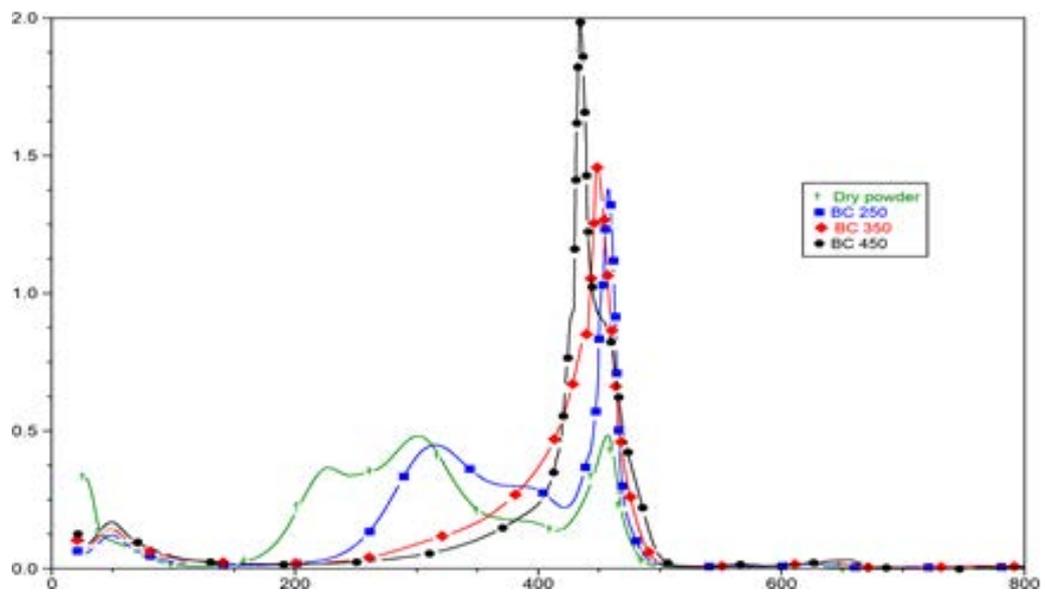
A perda de massa a partir de 350°C em diante é dada pela lenta degradação de lignina e de resíduos de alcatrão. No final, a detectou-se uma massa residual de 20%. O perfil térmico da biomassa revelou a presença de vários processos simultâneos, que caracteriza um material complexo.

As curvas dos diferentes biochars apresentaram resultados semelhantes; no entanto, houve uma diminuição progressiva na intensidade da TG e DTG, isso se deve à decomposição de componentes, que ocorrem a menores temperaturas de degradação. Por exemplo, o biochar de 250°C, tem o pico na DTG definido, isto se deve por causa da temperatura de pirólise, que estava abaixo da temperatura de degradação da celulose. No biochar (BC) de 350°C e 450°C, os picos DTG foram mais baixos, devido ao aumento da temperatura de pirólise destes materiais e a saída de componentes mais voláteis. Assim, devido ao aumento da temperatura de pirólise, notou-se que uma estabilidade térmica do material aumentou com uma massa residual dos biochars em 40%, 55% e 60%, respectivamente. A análise térmica realizada na atmosfera oxidante mostra um resultado semelhante ao encontrado na análise que foi levada em atmosfera inerte. Além disso, verificou-se que os três eventos de perda de massa, e os picos DTG estão relacionados com a decomposição da celulose.

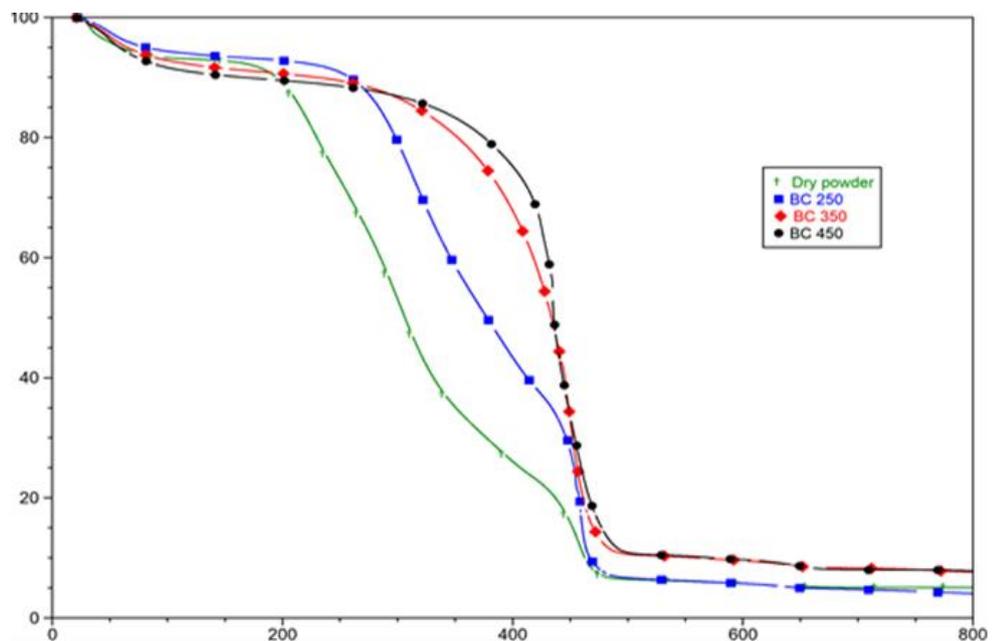
Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.12 - (A) curvas de TG em atmosfera oxidante, (B) curvas de DTG numa atmosfera oxidante, (C) curvas de TG em atmosfera inerte, (D) as curvas de DTG em atmosfera inerte, realizadas a uma razão de aquecimento de 10°C/min até 800°C.

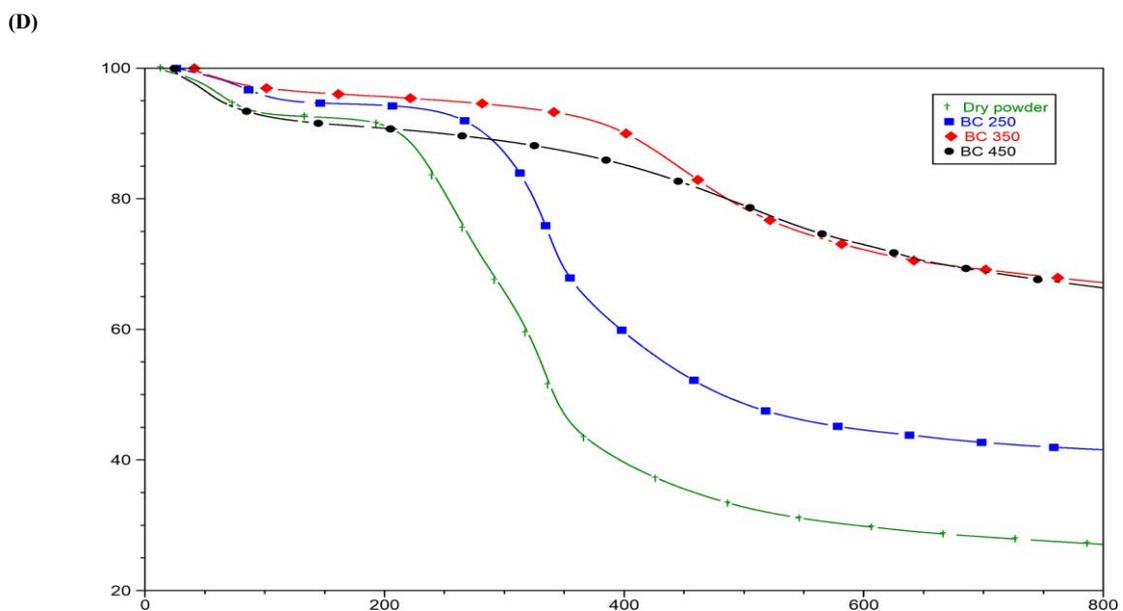
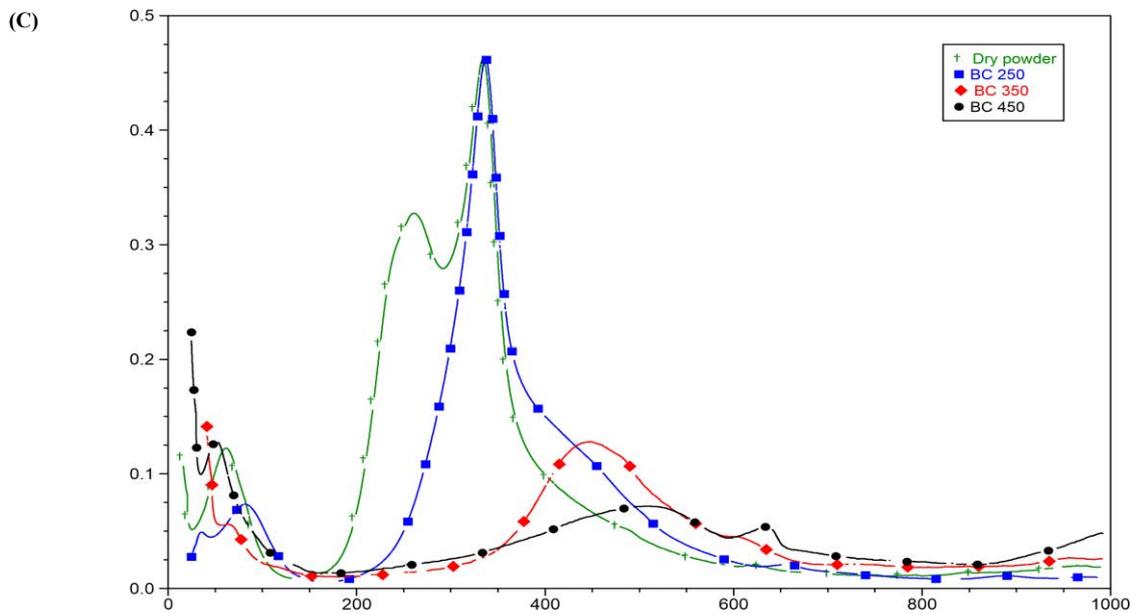
(A)



(B)



Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal



Fonte: (Santos *et al.*, 2015).

Com base nas curvas de DSC como apresenta a Figura 6.13 pode-se medir o poder calorífico inferior da biomassa seca e dos biochars, os resultados estão apresentados na Tabela 6.4. Observou-se que com um aumento da temperatura de pirólise, houve um aumento no poder calorífico inferior e uma diminuição na temperatura do pico observado. Isto se deve a

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

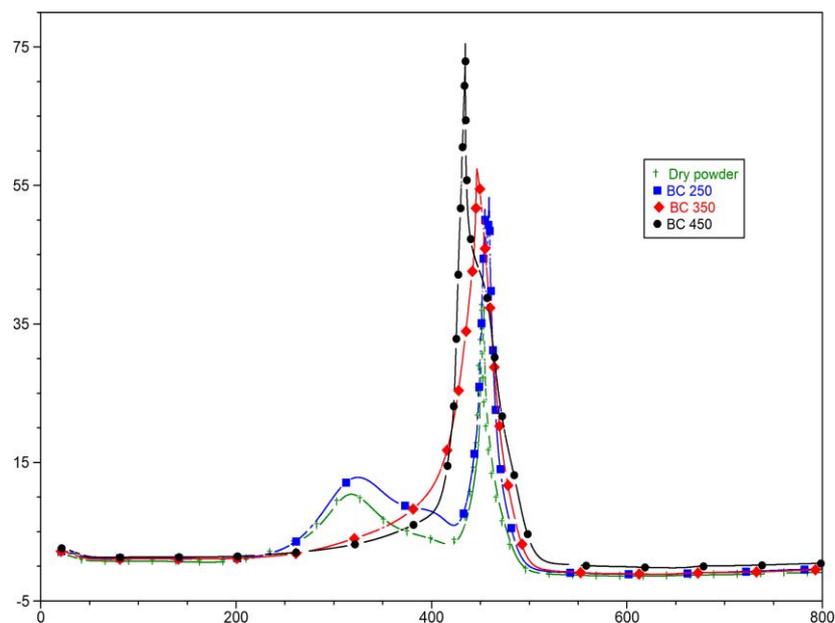
maior presença de elementos orgânicos mais voláteis na amostra seca. Os valores do poder calorífico obtido neste trabalho são semelhantes aos valores observados por outros autores, que estudaram diferentes fontes orgânicas, por exemplo, 12,3 MJ/kg para palha de trigo, 17,3 MJ/kg (*poplar*), 17,4 MJ/kg (capim) e 18,5 MJ/kg para (*Miscanthus sp.*) (McKENDRY, 2002).

Tabela 6.4 - Poder calorífico inferior e a temperatura de pico das amostras.

Amostras	Poder calorífico (MJ/Kg)	Temperatura do pico (°C)
Casca seca em pó	10,9	458,49
BC 250 °C	16,7	458,88
BC 350 °C	18,8	446,41
BC 450 °C	19,3	434,68

Fonte: (Santos *et al.*, 2015).

Figura 6.13 - Curvas DSC de casca de laranja seca e os biochars (biocombustíveis sólidos) em uma atmosfera de ar a uma razão de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: (Santos *et al.*, 2015).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

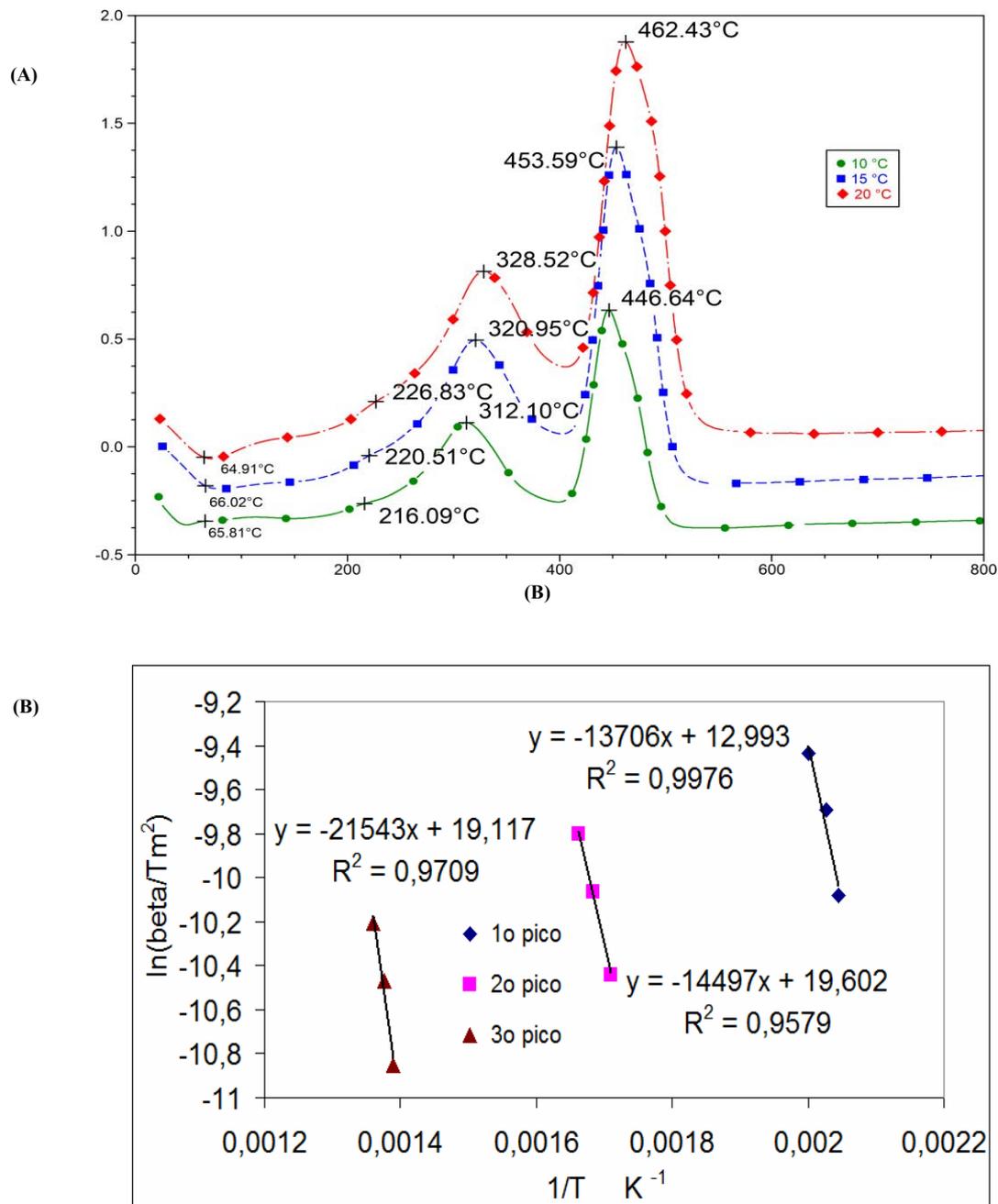
6.2.4. Energia de Ativação

Os resultados da análise termogravimétrica foram utilizados para calcular os parâmetros cinéticos. A energia de ativação (E_a) foi obtida utilizando o método descrito por Kissinger (1957). As equações de regressão e o coeficiente de correlação (R^2) também são apresentados. As energias de ativação (E_a) foram obtidas a partir do declive e intersecção da linha de regressão, respectivamente.

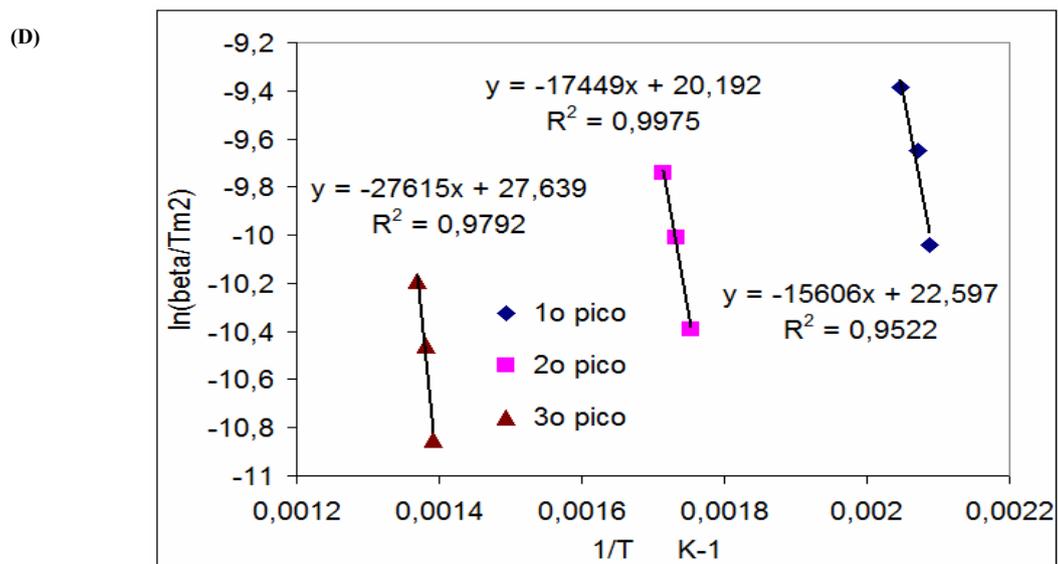
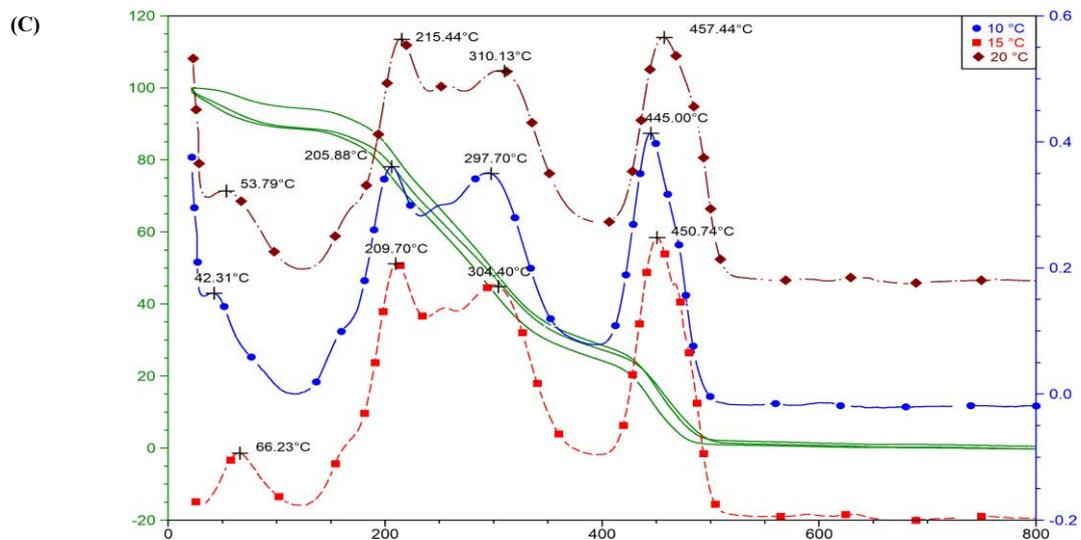
A partir das correlações apresentadas na Figura 6.14B, pode-se observar que houve mudanças para o 1º, 2º e 3º picos, e através dos valores de $(-E/R)$ obtidos, respectivamente, como: (-14.497) , (-13706) e (-21543) e que $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$, foi possível observar: $E_1 = 120 \text{ kJ/mol}$; $E_2 = 114 \text{ kJ/mol}$; $E_3 = 179 \text{ kJ/mol}$. Sendo o processo de perda de massa e de absorção de calor e volatilização, o efeito gravimétrico pode ser medida (utilizando as curvas de TG/DTG) antes de realizar a análise térmica diferencial entre a amostra e a referência (curvas DTA, Figura 6.14A). Consequentemente, a energia de ativação para a volatilização da amostra seca também foi estudada utilizando as curvas de DTG, obtidos a partir das razões de aquecimento de 10, 15 e 20°C/min (Figura 6.14C), permitindo obter as correlações Kissinger para os 1º, 2º e 3º picos de curvas de DTG (Figura 6.14D).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.14 - As curvas (A) DTA de casca de laranja seca obtidas numa atmosfera de ar para razões de aquecimento de 10, 15, 20°C/min, (B) correlações Kissinger para os passos de 1°, 2° e 3° picos das curvas de DTA para a casca de laranja seca, curvas de casca de laranja seca (C) TG e DTG obtido numa atmosfera de ar para as razões de aquecimento de 10, 15, 20 °C/min e (D) correlações de Kissinger para as etapas de 1°, 2° e 3° picos de curvas DTG para a casca de laranja seca.



Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal



Fonte: (Santos *et al.*, 2015).

A partir das correlações apresentadas na Figura 6.14D, observou-se alterações para o 1º, 2º e 3º picos, e através dos valores de $(-E/R)$ obtidos, sendo respectivamente: (-15606) , (-17449) e (-27615) e considerando $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, têm-se as energias de ativação: $E_1 = 130 \text{ kJ/mol}$; $E_2 = 145 \text{ kJ/mol}$; $E_3 = 229,48 \text{ kJ/mol}$.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

A energia de ativação calculada foi aparentemente baixa, em ambos os casos, o que sugere que o processo de aquecimento global da biomassa seca foi física. Onde se observou 3 etapas do processo: a volatilização da água, em seguida, a degradação da biomassa e a volatilização dos produtos de degradação.

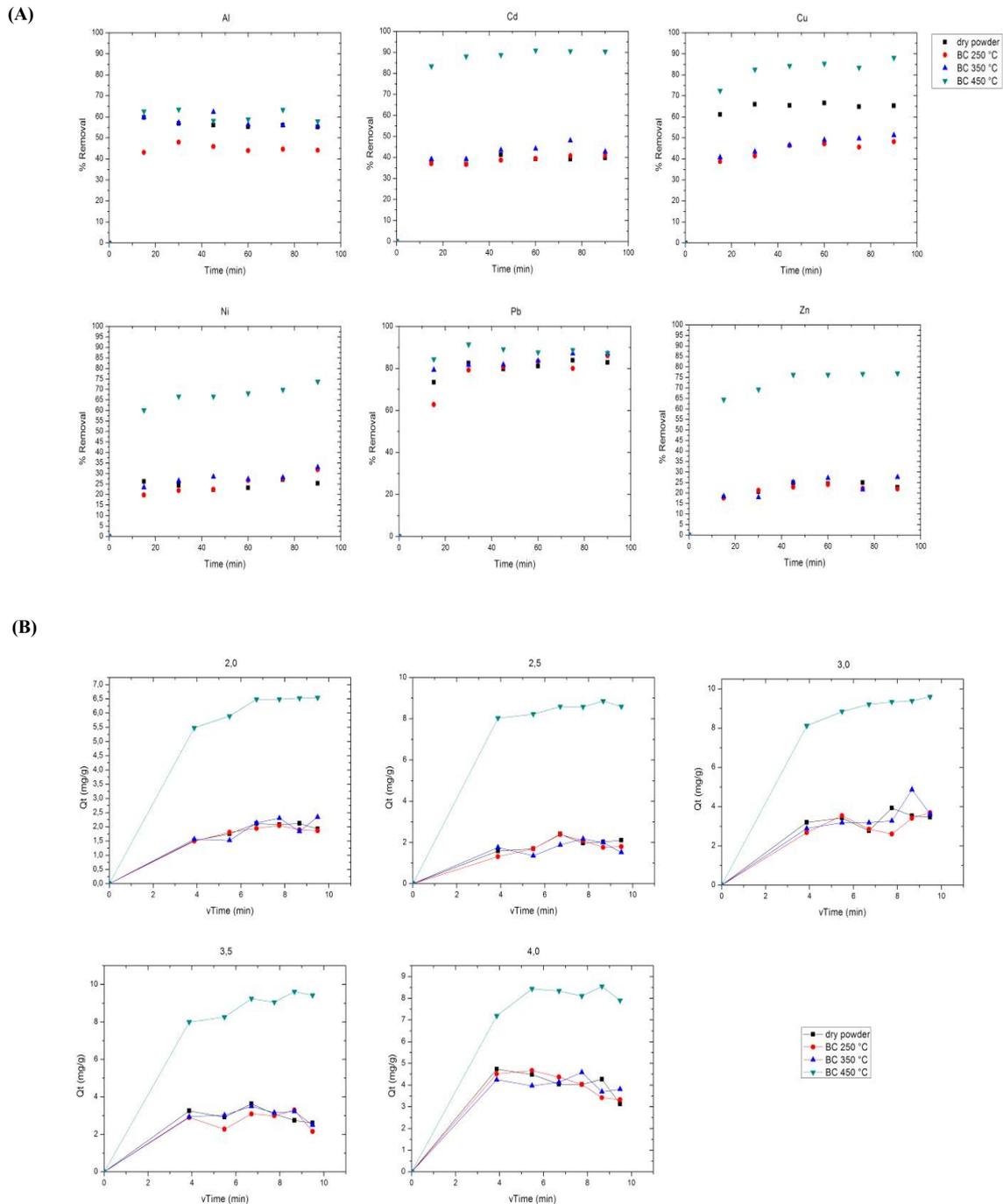
6.2.5. Bioissorção

6.2.5.1. Bioissorções Individuais

Os biochars e a biomassa seca foram testados em sua capacidade de adsorção das soluções individuais de Cd, Al, Cu, Ni, Zn e Pb. A Figura 6.15A mostra as curvas que de remoção percentual de contaminantes ao longo do tempo em uma solução de 2 mg/L. Em todos os testes a mais elevada remoção percentual foi obtida em concentrações mais baixas. A exceção foi o metal Pb, que em concentrações maiores, teve maior remoção, atingindo 95% na maior concentração. Desta forma, pode-se sugerir que a utilização da casca de laranja, seca e/ou pirolisada em processos de remoção de contaminantes. Pode-se sugerir o emprego deste produto em um tratamento terciário.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.15 - (A) porcentagem de remoção através do tempo de Cd, Al, Cu, Ni, Zn e Pb na concentração de 2 mg/L de casca de laranja seca e os biochars e (B) Efeito do tempo de contato sobre a adsorção de Zn para laranja seco casca e biochars em diferentes concentrações em função do tipo de difusão intra-partícula.



Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

O BC 450°C proporcionou os melhores resultados para todos os contaminantes. O material obtido a partir da casca de laranja quando pirolisado a uma temperatura mais elevada se mostrou mais reativo, provavelmente, devido à decomposição dos elementos mais voláteis.

Devido ao alto grau de toxicidade do cádmio, há um número significativo de estudos relacionados com a produção de adsorventes para a remoção deste contaminante, com a utilização acentuada de matérias-primas naturais, tais como turfa, bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, casca de arroz e coco (AJMAL *et al.*, 2003). No entanto, esses materiais mostraram uma tendência menor à capacidade de remoção, se comparados com a casca de laranja seca e as amostras pirolisadas, mostrando assim a eficiência do biochar produzido a partir da casca de laranja na remoção do cádmio. Os materiais estudados não foram eficientes no processo de remoção de alumínio.

Em vista das porcentagens de remoção obtidas pode-se afirmar que o biocarvão de cascas de laranja pirolisado a uma temperatura de 450°C foi um bom material adsorvente para o cobre, em soluções aquosas.

Os resultados para o níquel em comparação com outras biomassas utilizadas em diferentes estudos para a sua remoção, não mostrou resultados ideais. Os resultados obtidos com os resíduos de cana de açúcar modificados quimicamente (KRISHANAN *et al.*, 2012), por exemplo, mostrou-se satisfatório.

O chumbo metálico, um entre os metais estudados, foi um contaminante importante que apresentou as melhores taxas de remoção para a amostra seca e para os diferentes biochars, provavelmente por causa de suas características intrínsecas, o que proporcionou uma maior afinidade para o material adsorvente. Considerando o nível de toxicidade do

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

contaminante, o acesso fácil e prático da matéria-prima estudada, pode-se dizer que a casca de laranja, seca ou pirolisada, foi um bom material para a adsorção do chumbo metálico.

É importante destacar que materiais adsorventes que apresentam uma estrutura altamente porosa, com uma grande área de superfície e uma estrutura interna desenvolvida, estas características específicas devem ser consideradas nos processos de adsorção. Pois estes materiais geralmente promovem um efeito conhecido como difusão intra-partícula (HO e MACKAY, 1998). A teoria da difusão intra-partícula, é derivada da lei de “Fick”, a qual assume que a difusão da película líquida é a única taxa de controle das fases do processo de adsorção (FEBTIANTO, 2009), como demonstrado pela equação 8:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (8)$$

Onde k_i ($\text{mol/g.min}^{1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intra-partícula e C representa o valor da intersecção da linha com o eixo no intervalo q_t (KANNAN, 2001).

Considerando que houve difusão intra-partícula, constrói-se gráfico q_t contra $t^{1/2}$ do qual se obtêm uma relação linear, sendo possível calcular o valor k_i (ÖZCAN, 2005).

Em função deste conceito pode-se observar que a remoção de contaminantes foi mais rápida no período inicial de contato entre o contaminante e o adsorvente. Assim, pode-se considerar que o mecanismo de remoção deve ter ocorrido de acordo com as seguintes etapas, como mencionadas abaixo (ABD EL-LATIF *et al.*, 2010):

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

1. A migração do metal a partir do volume da solução a superfície do adsorvente;
2. A difusão do contaminante através da camada limite para a superfície do adsorvente;
3. A sorção do metal em locais ativos de superfície do adsorvente;
4. A difusão intra-partícula do contaminante na estrutura de poros do adsorvente.

A Figura 6.15B ilustra as curvas de difusão intra-partícula de Zn como contaminante para diferentes absorções em concentrações variáveis neste estudo, os outros contaminantes apresentaram as características semelhantes, baseando-se neste processo.

Observou-se que as curvas são não-lineares ao longo do tempo, e podem ser separadas em duas ou três regiões lineares diferentes, sugerindo múltiplas fases de adsorção. Além disso, notou-se que não intersecta a curva de origem, o que indicou também que a difusão intra-partícula ocorreu no processo de absorção.

6.2.5.2. Biossorção em Solução Multi-elementar

A amostra de casca de laranja seca e o BC mostraram uma sorção semelhante dos metais estudados em diferentes concentrações, em que a ordem decrescente de remoção dos contaminantes foi obtida experimentalmente. E foi dada por uma relação simples na seguinte ordem: Pb>Cu>Ni>Cd>Zn>Al.

A adsorção de metais é um processo competitivo entre os íons na solução e os que permanecem na superfície do material adsorvente, em que a composição iônica da solução tem um maior efeito sobre a adsorção dos

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

diversos compostos (ECHEVERRIA *et al.*, 1998). Assim, devido aos diferentes fatores prevaletentes tais como a composição do adsorvato e as condições experimentais, a adsorção foi variável.

A eletronegatividade mede a atração exercida sobre os elétrons numa ligação, relacionada com o raio atômico, o qual é menor do que o tamanho do átomo. Para mencionar ainda, maior será a força de atração, uma vez que a distância entre o núcleo e o elétron for menor (LEE, 2000). Assim, tem-se um fator importante em influenciar a preferência de um metal sobre o outro no processo de adsorção (McBRIDE, 1979). Considerando apenas a eletronegatividade da ordem de seletividade na remoção de contaminantes, foi possível observar que: $Pb > Ni > Cu > Cd > Zn > Al$.

No entanto, a seletividade do adsorvente para um determinado contaminante pode ser devido ao resultado de vários fatores que influenciam o comportamento da troca de íons, tais como a energia livre de hidratação e o tamanho do raio iônico. Metais com elevadas energias de hidratação tendem a permanecer na solução, enquanto que energias mais baixas de hidratação são mais facilmente adsorvidos de acordo com (OUKI e KAVANNAGH, 1997). Considerando apenas a energia livre de hidratação, a ordem de seletividade dos contaminantes foi: $Pb > Cd > Cu > Ni > Zn > Al$.

De acordo com Ortiz (2000) um íon menor tem uma maior capacidade para preencher poros, defeitos e descontinuidades de superfície de um material adsorvente, do que os íons de metal com maior dimensão, assim, a afinidade mais elevada deve ser para os íons hidratados para apresentar o raio iônico menor, de acordo com a seguinte ordem de seletividade: $Pb > Ni > Cu > Cd > Zn > Al$.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

As diferentes ordens de preferência explicam a seletividade dos materiais para o Pb, uma vez que tem uma eletronegatividade superior, menor energia de hidratação, bem como raio iônico inferior, o que certamente facilita a adsorção em poros e fissuras presentes no material.

A menor preferência dos biossorventes para com o Zn e o Al, provavelmente ocorreu, pois estes metais têm baixas eletronegatividades juntamente com um raio iônico maior e energias mais elevadas de hidratação. A inconsistência observada e a alta adsorção de Cu em vez de Ni, pode ser atribuída à elevada estabilidade do complexo de Ni em meio aquoso.

6.2.5.3. Isotermas

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicados para o estudo da adsorção individual dos metais. Os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 6.5.

Para todas as adsorções, obteve-se o fator de separação para R_L de Langmuir entre 0 e 1, que indica que em todos os casos, o processo de adsorção foi favorável. O BC 450°C apresentou o maior valor para o q_m constante, o que aponta para a capacidade máxima de adsorção de monocamada.

O parâmetro K_a indica a intensidade da interação entre o adsorvente e a solução contaminante. Em todos os casos adsorção com o BC 450°C apresentaram os maiores valores. Da mesma forma, o parâmetro K_f de Freundlich, que também indica a força de interação, mostra que os valores encontrados para o BC 450°C apresentaram os melhores resultados.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Com base nos resultados obtidos a partir da porcentagem de remoção, confirmou-se, uma maior eficiência de adsorção para o BC 450°C, quando em comparação com outros materiais que foram estudados.

O parâmetro n_f está relacionado com a intensidade da interação entre o adsorvente e o adsorbato. Resultados consistentes foram observadas e obtidos, na maioria dos processos de separação por adsorção que envolvem processos que ocorrem em meios com adsorção física (RUTHVEN, 1984). Em função dos resultados obtidos pode-se ver que os parâmetros se ajustaram melhor a isoterma de Langmuir.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Tabela 6.5 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich.

Metal	Amostras	Isotermas R ²	LANGMUIR				FREUNDLICH		
			K _a	q _m	R _L	R ²	K _F	n _F	R ²
Zinco	Casca seca	0,93	2,217	0,507	0,430	0,92	-0,430	1,813	0,88
	BC 250 °C	0,99	2,776	0,498	0,419	0,95	-0,490	1,711	0,81
	BC 350 °C	0,95	2,528	0,438	0,334	0,97	-0,445	1,858	0,96
	BC 450 °C	0,97	3,961	0,512 8	0,329	0,99	-0,390	1,918	0,94
Cadmio	Casca seca	0,88	0,665	2,340	0,390	0,90	-2,958	4,474	0,85
	BC 250 °C	0,83	0,679	2,212	0,399	0,97	-4	5,906	0,83
	BC 350 °C	0,96	0,572	2,867	0,378	0,97	-1,309	5,353	0,90
	BC 450 °C	0,99	0,753	9,803	0,398	0,96	-0,498	4,055	0,84
Alumínio	Casca seca	0,97	0,671	4,103	0,266	0,98	-0,651	3,460	0,83
	BC 250 °C	0,86	0,377	4,757	0,357	0,97	-0,875	6,001	0,83
	BC 350 °C	0,94	0,087	4,621	0,380	0,97	-0,636	6,930	0,80
	BC 450 °C	0,99	1,033	5,162	0,652	0,95	-0,387	1,267	0,90
Cobre	Casca seca	0,95	0,928	3,658	0,227	0,94	-0,620	2,271	0,81
	BC 250 °C	0,98	1,646	1,476	0,291	0,97	-2,036	2,380	0,83
	BC 350 °C	0,92	1,157	2,020	0,299	0,98	-1,323	2,548	0,90
	BC 450 °C	0,87	1,439	13,81 2	0,141	0,93	-0,114	1,692	0,90
Níquel	Casca seca	0,86	0,402	0,762	0,483	0,95	-0,549	3,326	0,71
	BC 250 °C	0,99	0,389	2,560	0,500	0,94	-0,977	10,42 7	0,92
	BC 350 °C	0,84	0,041 2	2,786	0,526	0,94	-1,420	3,326	0,80
	BC 450 °C	0,89	1,117	15,77 2	0,349	0,95	-0,491	19,37 9	0,92
Chumbo	Casca seca	0,89	0,335	14,64 1	0,169	0,98	-0,248	2,657	0,83
	BC 250 °C	0,93	0,606	43,10 3	0,260	0,95	-0,375	15,47 9	0,84
	BC 350 °C	0,73	0,580	40,81 6	0,254	0,94	-0,355	15,60 0	0,74
	BC 450 °C	0,80	0,650	50,50 5	0,287	0,97	-0,290	20,96 4	0,82

Fonte: (Santos *et al.*, 2015).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

As discussões a seguir referem-se ao trabalho realizado com pimenta vermelha.

6.2.6. Análise Térmica

A Figura 6.16 apresenta curvas TG (A) e curvas DTG (B), do resíduo de pimenta vermelha nas razões de aquecimento de 5°C/min, 7,5°C/min e 10°C/min em atmosfera de ar. Para facilitar a visualização dos efeitos ocorridos, e apresentados nas curvas, separou-se em 4 etapas.

A análise térmica da biomassa da pimenta vermelha seca apresentou remoção da água fisicamente adsorvida e hidrocarbonetos de baixo peso molecular presentes na amostra até uma temperatura próxima de 200°C como observado na Figure 1 (etapa 1). Após os 200°C, nota-se o início da decomposição térmica, indicando que a biomassa possui boa estabilidade térmica, seguido por uma grande perda de massa entre 200°C e 370°C, liberando a maior parte dos compostos orgânicos mais voláteis, processo conhecido como desvolatilização (etapa 2).

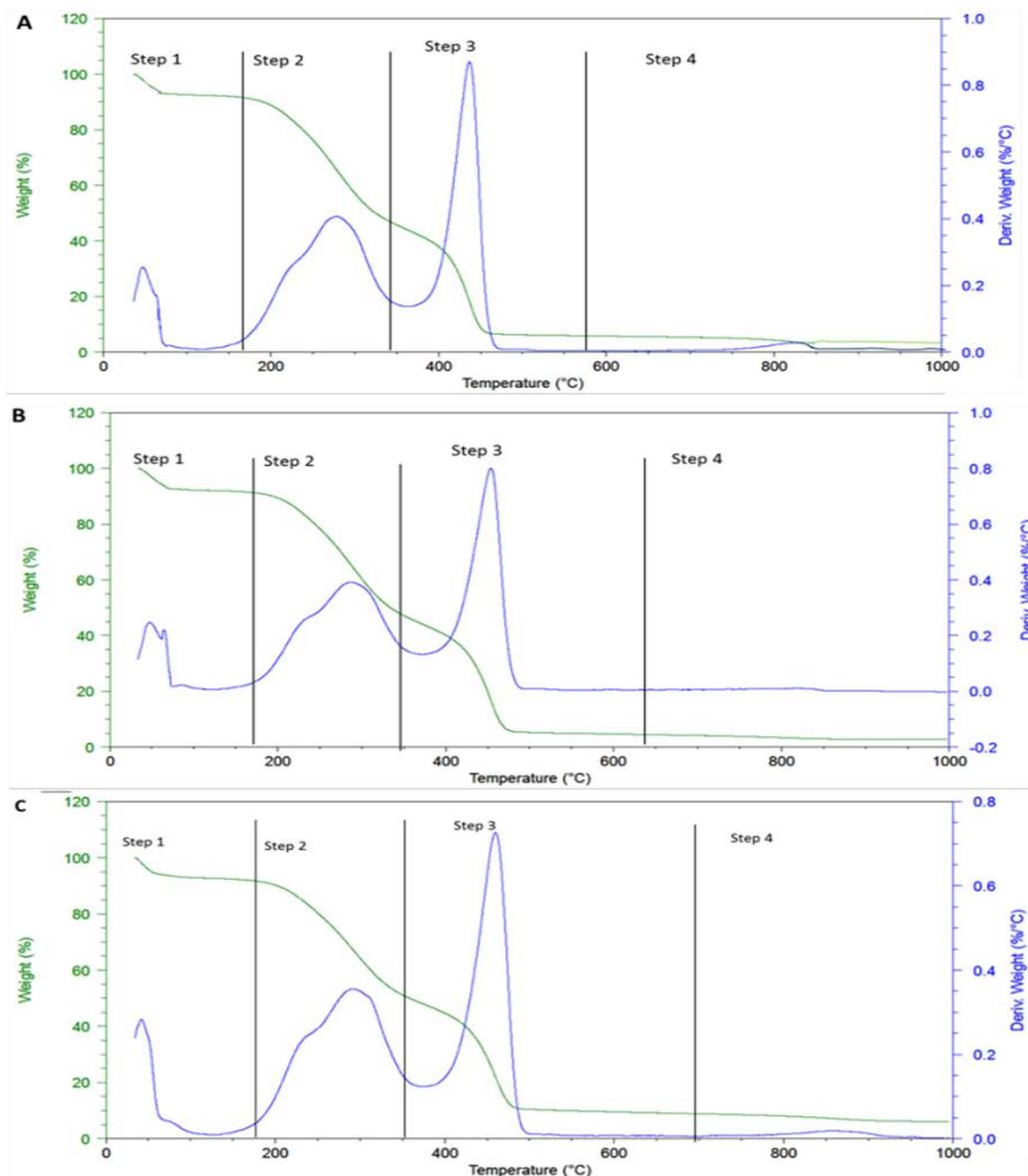
A etapa 3 que iniciou-se em torno de 350°C, refere-se à decomposição de carboidratos, como a frutose, hemicelulose e material biodegradável com cadeia molecular mais curta presente na amostra. A etapa 4, está associada à decomposição térmica da celulose e da lignina, que ocorre de maneira conjunta. No intervalo de decomposição térmica entre 200°C e 500°C, nota-se também, a degradação de compostos fenólicos, presentes nos capsaicinóides, bem como ácidos graxos com cadeias de 8 a 16 átomos de carbonos e ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias carbônicas maiores, como por exemplo, ácidos linoleico, oleico e palmítico.

Durante o processo de degradação térmica até 1000°C, com uma razão de aquecimento de 5°C/min, 7,5°C/min e 10°C/min, observou-se uma

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

perda de massa de 96,83%, 97,12% e 93,90%, respectivamente, e assim teve-se a formação de óxidos, em valores como: 3,17%, 2,87% e 6,09% de materiais residuais.

Figura 6.16 – Curvas TG/DTG do resíduo de pimenta vermelha nas razões de aquecimento de 5°C/min (A), 7,5°C/min (B) e 10°C/min (C) em atmosfera de ar.



Fonte: (Maia e Morais, 2016).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

6.2.7. Estudo Cinético

A Figura 6.17 apresenta as curvas de grau de conversão *versus* temperatura em diferentes razões de aquecimento, 5°C/min (A), de 7,5°C/min, (B) e 10°C/min (C) em atmosfera de ar.

Dois estágios diferentes podem ser observados no processo, caracterizando um processo heterogêneo. O primeiro estágio ocorrido entre as temperaturas de 450-575K está associado a degradação da celulose e o segundo estágio com início a partir de 575K, é devido degradação do material carbonáceo formado no primeiro estágio.

Com dados obtidos a partir de curvas de TG e DTG e observando o intervalo de $0,1 < \alpha < 0,9$ em determinados graus de conversão, determinou-se os parâmetros cinéticos. A Figura 6.18 apresenta o gráfico de $\ln\beta$ *versus* $\alpha(1/T)$ usando as curvas TG apresentadas na Figura 6.16.

O resíduo de pimenta vermelha apresentou valores de energia de ativação entre 29,49 e 47,83 KJ/mol, para valores de α entre 10% e 45%. Estes valores de energia de ativação mais baixos representam a degradação de compostos orgânicos mais voláteis. Entre os graus de conversão 50% e 85%, tem-se a degradação de produtos menos voláteis, onde os valores de energia de ativação variaram de 123,88kJ/mol a 147,25kJ/mol. Provavelmente, a variação observada é devido a reações do tipo sólido \rightarrow sólido + gás, serem complexas e se apresentarem-se em múltiplas etapas. A energia de ativação desta biomassa estudada variou de 29,49kJ/mol a 147,25kJ/mol, mostrando a complexidade da amostra estudada.

A Figura 6.19 apresenta os valores de energia de ativação *versus* o grau de conversão (α), pode-se observar devido a formação desta curva, a complexidade da amostra.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Para o cálculo da energia de ativação, os graus de conversões escolhidos foram na faixa de 10% a 90% pois, nesta faixa, ocorre a maior perda de massa do material.

A Figura 6.18 é uma representação gráfica do logaritmo natural do valor da razão de aquecimento ($\ln\beta$) *versus* o inverso da temperatura correspondente à conversão α ($1/T$) a partir das três curvas termogravimétricas (TG) apresentadas na Figura 6.16A.

O cálculo da E_a revelou grandes variações, isso sugere uma complexidade da biomassa estudada. O aumento do valor da energia de ativação conforme ocorre o aumento do grau de conversão, indica a degradação dos produtos gasosos presentes na biomassa. Esse processo pode ser observado para os α entre 50 e 85%.

A biomassa da *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, apresentou baixos valores de energia de ativação, para α igual a 10% e 45%, sendo 29,49 e 47,83KJ/mol, respectivamente. Em função disto observou-se a complexidade do processo de desvolatilização da amostra.

O fato de a amostra ter apresentado uma menor energia de ativação nesses graus de conversão, pode ser atribuído a sua composição química, que pode ter gerado uma rápida ignição. Após a queima desses compostos, há o surgimento de uma camada de resíduo proveniente da queima na superfície da amostra restringindo a difusão de gases de queima. Dessa maneira, há um aumento na energia de ativação devido à formação desses compostos mais estáveis termicamente.

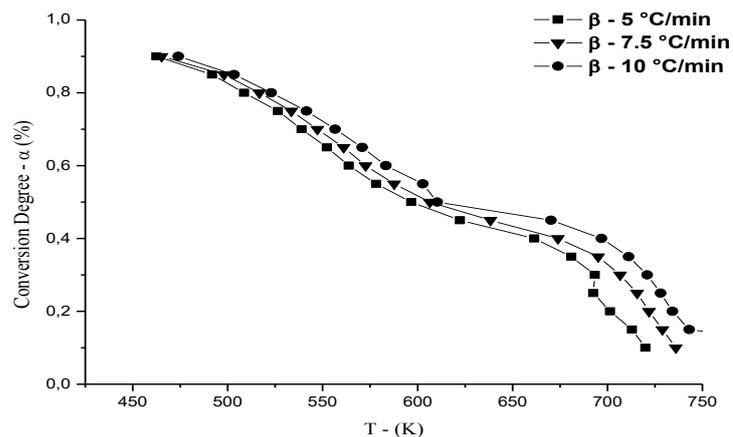
Quando a degradação térmica é realizada em atmosfera oxidante há uma redução da energia de ativação, devido ao fato de que o oxigênio acelera esse tipo de reação de degradação térmica.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

A Figura 6.19 apresenta os valores de E_α encontrados nos diferentes graus de conversões, com α variando entre 10-90%, obtidos através do método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW).

A variação de entalpia apresentou um padrão de mudança semelhante ao observado na energia de ativação. Essa variação está diretamente ligada à composição da biomassa, ou seja, à quantidade de material carbonáceo residual. Como a diferença entre os valores de energia de ativação e entalpia foi pequena, houve um favorecimento na formação do complexo.

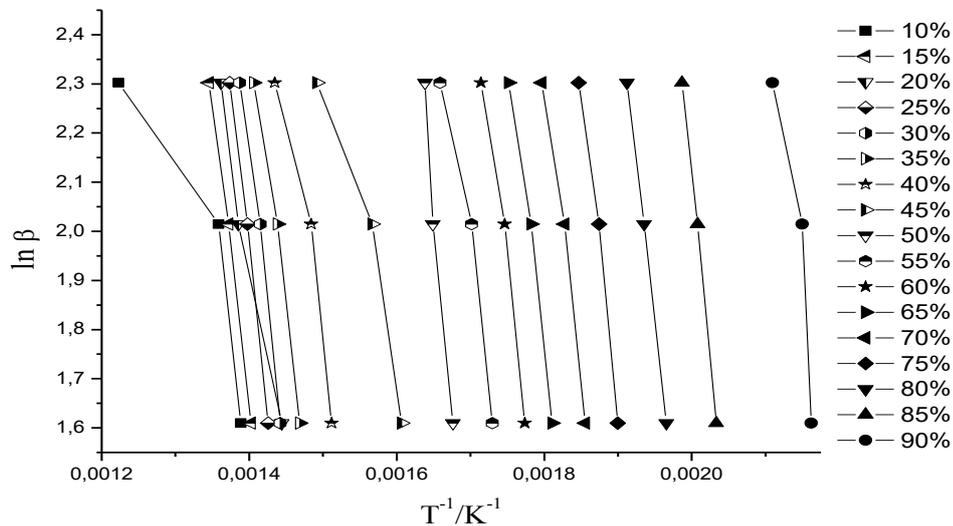
Figura 6.17 - Curvas do grau de conversão *versus* temperatura, em diferentes razões de aquecimento.



Fonte: (Maia e Morais, 2016).

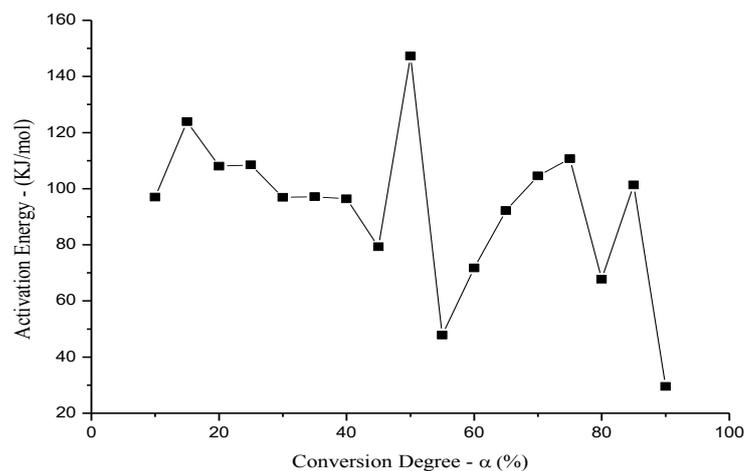
Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Figura 6.18 – OFW aplicado às curvas TG referente ao resíduo de pimenta vermelha, com um grau de conversão variando de 10-90%.



Fonte: (Maia e Morais, 2016).

Figura 6.19 - Variações de energia de ativação durante o processo de degradação da biomassa.



Fonte: (Maia e Morais, 2016).

6.2.8. Parâmetros Termodinâmicos

A Tabela 6.6 apresenta os parâmetros cinéticos, no ponto de máxima conversão. Os valores do fator de pré-exponencial para reações em fase sólida se encontraram entre 10^6s^{-1} e 10^7s^{-1} o que está diretamente relacionada com a estrutura do material. A grande variação encontrada para os valores de fator pré-exponencial indica a complexidade da amostra, assim como reações complexas que ocorrem durante a degradação da amostra.

Os fatores pré-exponencial (A) abaixo de $<10^9(\text{s}^{-1})$ podem indicar uma reação de superfície, para fatores considerados elevados, ou seja, com (A) $\geq 10^9(\text{s}^{-1})$ indicam a presença um complexo simples, como descrito por (TURMANOVA *et al.*, 2008).

O valor do fator pré-exponencial quando inferior a 10^4s^{-1} mostra valores de energia de ativação menores, neste caso, de 29,49 kJ/mol e 67,73kJ/mol o que representa a degradação da hemicelulose que ocorreu nas etapas 1 e 2. Estes valores mais baixos para (A) e E_a indicam um efeito mais rápido e de mais fácil degradação desta biomassa para os respectivos graus de conversão. O menor valor da energia de ativação e os fatores pré-exponencial de degradação térmica de biomassa foi devido à quantidade significativa de carbono na amostra.

Os valores negativos e as variações para os resultados de entropias mostradas na Tabela 6.6, indicando que a biomassa estudada apresenta uma estrutura organizada, e que está atingindo seu equilíbrio termodinâmico. Os valores de entropia para os α em 15% e 25% apresentaram valores de -135J/mol e -145J/mol, estes parâmetros sugerem uma maior organização das moléculas liberadas durante o processo de queima.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Baixos valores de entropia significam que o material passa por algum tipo de processo físico ou químico de degradação, levando-o a um estado próximo do seu próprio equilíbrio termodinâmico. Nesta situação, o material mostra pouca reatividade, aumentando o tempo necessário para formar o complexo ativado. Por outro lado, quando são observados valores de entropia mais elevados, a biomassa está mais distante de atingir seu próprio equilíbrio termodinâmico. Neste caso, a reatividade é alta e o sistema pode reagir mais rapidamente para produzir o complexo ativado, o que resulta em tempos de reação mais curtos (TURMANOVA *et al.*, 2008).

As variações de energia livre de Gibbs mostraram um aumento total de energia do sistema devido à formação de complexo ativado. A energia livre de Gibbs variou de 71,77kJ/mol e 207,03 kJ/mol.

O poder calorífico medido para esta amostra foi de 19,5 MJ/Kg, mostrando que este resíduo apresenta uma potencial fonte de energia renovável.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Tabela 6.6 - Parâmetros cinéticos do resíduo de pimenta vermelha em razões de aquecimento de 5°C/min (A), de 7,5°C/min, (B) e 10°C/min (C) em atmosfera de ar.

Grau de Conversão (α)	$E\alpha$ (KJ/mol)	A (s^{-1})	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol)
10%	29.49	3.80E+00	23.37	207.03	-249.52
15%	101.33	1.98E+06	95.27	198.08	-141.03
20%	67.73	5.86E+03	61.73	197.70	-188.37
25%	110.67	1.47E+07	104.73	192.92	-123.24
30%	104.51	6.30E+06	98.64	138.59	-56.52
35%	92.17	9.10E+05	86.39	112.16	-37.06
40%	71.77	3.28E+04	66.17	71.77	-8.31
45%	47.83	5.44E+02	42.53	104.89	-97.69
50%	147.25	1.11E+12	142.21	159.51	-28.53
55%	79.31	1.46E+06	74.42	157.38	-141.14
60%	96.35	1.03E+08	91.60	151.85	-105.23
65%	97.16	1.95E+08	92.50	148.47	-99.76
70%	96.93	3.30E+08	92.38	144.46	-95.17
75%	108.48	9.04E+09	104.04	140.03	-67.44
80%	107.99	1.90E+10	103.69	136.24	-62.98
85%	123.88	2.80E+12	119.74	129.30	-19.20
90%	97.04	2.01E+10	93.17	105.49	-26.49

Fonte: (Maia e Morais, 2016).

7. CONCLUSÕES

A análise de microscopia por aquecimento é usualmente utilizada em estudos para verificar mudanças na evolução dimensional e morfológicas de corpos cerâmicos durante um processo de queima. Com método desenvolvido neste trabalho, foi possível captar imagens dos efeitos da temperatura sobre a amostra, e assim obter uma curva referente à mudança dimensional ocorrida, equivalente para o que seria obtido por dilatométrica ou análises termomecânicas.

A microscopia eletrônica de varredura e a energia dispersiva de raios-X indicaram a presença de uma fase vítrea contendo fósforo, mas não identificaram componentes cristalinos na cinza sinterizada.

A desta fase vítrea indica que uma fase líquida é formada durante a sinterização, causando um encolhimento apresentado na curva dimensional, feita a partir dos dados obtidos pela microscopia por aquecimento.

Os resultados experimentais obtidos a partir da amostra sinterizada e a composição química do lodo de esgoto após tratamento térmico em altas temperaturas indica o uso deste produto como matéria-prima para uso na fabricação de telha cerâmica.

Após a saída de água residual, houve a queima de compostos orgânicos presentes na amostra de lodo de esgoto, as perdas de massa foram pequenas e se apresentaram em duas etapas.

Quando a corrida foi realizada em atmosfera de nitrogênio, observou-se que os efeitos de pirólise ocorreram em 4 etapas.

Para a estimativa do cálculo da energia de ativação usou-se as etapas identificadas durante os processos de pirólise e/ou combustão empregando

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

o método descrito por Kissinger. Os picos DTG foram mais indicados, devido a taxa máxima de perda de massa obtida.

Os efeitos exotérmicos e endotérmicos são significantes para cada etapa que ocorre durante a pirólise do lodo. Porém, para este caso não se obteve picos significativos, por este motivo foi utilizado picos DTG.

As etapas de combustão para o lodo foram identificadas e bem definidas, assim a energia de ativação pode ser calculada utilizando os picos obtidos na curva DTA, durante a etapa exotérmica identificada.

As amostras de biochars produzidos da casca de laranja apresentaram padrões similares, e as energias de ativação calculados a partir da DTG têm valores mais elevados, da ordem de 229,48 kJ/mol. O poder calorífico inferior determinado tanto para biomassa seca como os biochars variou de 10,9 a 19,3 MJ/kg. Este material tem uma grande capacidade de biossorção, especialmente para o Pb, e esta capacidade aumentou com um aumento na temperatura de pirólise.

Com base nos resultados experimentais obtidos neste trabalho, observou-se que o uso casca de laranja como biosorvente e como combustível sólido é viável e este produto pode ser utilizado em processos industriais, favorecendo a agroindústria e a economia mundial.

O uso do resíduo da pimenta vermelha como biocombustível sólido é relevante, podendo ser utilizado em processos industriais. O maior valor de energia de ativação foi de 147,25 kJ/mol. A variação da E_a apresentou um efeito cinético com grande variação no processo de degradação. O A apresentou uma reação de primeira ordem quando variou seus valores de $3,28E+04s^{-1}$ a $2,80E+12s^{-1}$. A entropia variou de -8,31J/mol a -249,52J/mol, mostrando que esta biomassa tem um alto grau de

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

organização, e apresentou processos físico e/ou químicos durante a degradação térmica. Esta biomassa tem um poder calorífico inferior de 19,5 MJ/kg. O modelo de OFW se mostrou adequado ao estudo de degradação desta biomassa apresentando resultados satisfatórios.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELWAHAB, O; EL NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A. Biosorption of Direct Yellow 12 from aqueous solution by marine green algae *Ulva lactuca*. **Chemical Ecology**, v. 22, p.253-266, 2006.
- ABDEI-LATIF, M. M.; IBRAHIM, A. M.; EI-KADY, M. F. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. **Journal of American Science**, v.6, p.267-283, 2010.
- ACAR, F. M.; MALCOK, E. The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis L.* **Bioresource Technology**, v. 94, p.13–15, 2004.
- ADERNE, R.S. **Caracterização e Estudo de Oxidação de Nitreto de Alumínio**. Rio de Janeiro, 2000, 136p. Dissertação de Mestrado – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; ANWAR, S.; AHMAD, J.; AHMAD, R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. **Bioresource Technology**, v.86, p.147–149, 2003.
- AMIN, N.K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. **Desalination**, v. 223, p.152-162, 2008.
- AYRANCI, E.; DUMAN, O. Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.542, 2006.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

BALATINECZ, J.J. The potencial of densification in biomass utilization.

Biomass Utilization, v. 6, p. 181-190, 1983.

BHATTACHARYA, S. C. Fuel for Thought: The Status of Biomass

Energy in Developing Countries. **Renewable Energy World**, v. 7, n. 6, p. 122-130, 2004.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. EMBRAPA – Meio Ambiente, 2000. 312p.

BHATTY, J.I.; REID, K.J. Compressive strength of municipal sludge ash mortars. **ACI Materials Journal**, n.86, p.394-400, 1989.

BHATTY, J.I.; REID, K.J. Lightweight aggregates from incinerated sewage sludge ash. **Waste Management and Research**, n.7, p.363-376, 1989.

CARVALHINHA, P. P.; FLORES, A.; RODRIGUES, J. AnSBBR applied to the treatment of metalworking fluid wastewater: Effect of organic and shock load. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 162, p. 1708–1724, 2010.

CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 156, p.182–188, 2014.

CHEESEMAN, C.R.; VIRDI, G.S. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash.

Resources, Conservation & Recycling, n.45, p.1-13, 2005.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

DWECK, J.; ADERNE, J.S.; SHANEFIELD, D.J. Aluminum nitride oxidation by simultaneous TG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p.1163-1169, 2001.

DWECK, J.; MORAIS, L.C.; FONSECA, M.V.A.; CAMPOS, V.; BÜCHLER, P.M. Calcined sludge sintering evaluation by heating microscopy thermal analysis. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, n.3, v. 95, p.985-989, 2009.

DWECK, J. SOUZA SANTOS, P. Aplicações de Análises Termogravimétricas em Materiais e Processos Cerâmicos. **Cerâmica**. v.37, n.250, p.80-84, 1991.

ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, v.101, p.275-284, 1998.

EL-SIKAILY, A.; KHALED, A; EL NEMR, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green algae *Ulva lactuca*. **Chemical Ecology**, v. 22, p.149-157, 2006.

EL-SHOUBAGY, G. A.; EL-ZAHAR, K. M. Oxidative stability of ghee as affected by natural antioxidants extracted from food processing wastes. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 59, n. 2, p. 213–220, 2014.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N., ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-620, 2009.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

- FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultra structure and reactions. **New York**: Walter de Gruyter, p. 66-105, 1989.
- FIGUEIREDO, S.A.; LOURIERO, J.M.; BOAVENTURA, A.R. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: batch and continuous studies. **Water Research**, v.39, p.4142-4152, 2005.
- 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.
- FREUNDLICH, H.M.F. Uber die adsorption in lösungen. **Z. Physical Chemistry**, v.57, p.385-470, 1906.
- FRIMMEL, F.H.; ASSENMACHER, M.; KUMKE, M.U.; SPECHT, C.; ABBT-BRAUN, G.; GRÄBE, G. Removal of hydrophilic compounds from water with organic polymers: Part II: adsorption behavior of industrial wastewater. **Chemical Engineering Process**, v.41, p.731, 2002.
- HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, J.C.; JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p.883-900, 2004.
- HO, Y.S.; McKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes form aqueous solution by sphagnum moss peat. **Canadian Journal of Chemistry Engineering**, v.76, p.822 – 827, 1998.
- HUANG, Y.F.; KUAN, W.H.; CHIUEH, P.T.; LO, S.L.; LIN, C.F. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). **Bioresource Technology**, v. 102, p.3527–3534, 2011.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

INGUNZA, M.P.D; DUARTE, AL.D. NASCIMENTO, R.M. Use of sewage sludge as raw material in the manufacture of soft-Mud bricks. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v.23, p.852-856, 2011.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and Mechanism of Removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, p.25-40, 2001.

KIM, Y. S.; KIM, Y. S.; KIM, S. H. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds. **Environmental Science Technology**, v. 44, p.5313–5317, 2010.

KIOUSSIS, D. R.; WHEATON, F. W.; KOFINAS, P. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels. **Aquacultural Engineering**, v. 23, n. 3, p. 315–332, 2000.

KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v.29, n.11, p.1702-1706, 1957.

KRISHNAN, P.; MEYERS, T. P. S.; COTT, R. L.; KENNEDYC, L.; HEUER, M. Energy exchange and evapotranspiration over two temperate semiarid grasslands in North America. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 153, p.31-44, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**, v.40, p.1361–1403, 1918.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

LEE, J. H.; BANANG, K. W. Characterization of urban storm water runoff. **Water Resource**, v.34, p. 1773-1780, 1999.

LEHMAN, J. Bio-energy in the black. **Frontier Ecological Environmental**, v.5, p.381–387, 2007.

LENÇO, P. C. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia. 2010. 181p. **Tese** (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LUDUVICE, M.; FERNANDES, F. **Principais tipos de transformação e descarte do lodo**. In: VON SPERLING, M.; ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F. (ed.) **Lodo de esgoto: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte; DESA-UFMG, 2001. p. 399-423. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.6).

MAIA; A.A.D.; MORAIS, L.C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 157-163, 2016.

MARSAL, A.; BAUTISTA, E.; RIBOSA, I.; PONS, R.; GARCIA, M.T. Adsorption of polyphenols in wastewater by organobentonites. **Applied Clay Science**, v. 44, p.151, 2009.

MARTINS, R. J. E; BOAVENTURA, R. A. R; Briófitas aquáticas como bioindicadores da poluição de águas superficiais por metais pesados; In: **XI SILUBESA, Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Natal-RN, Brasil, 2004.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

McBRIDE, M. B.; BLASIAK, J. J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. **Soil Science Society of American Journal**, v. 65, p. 866-870, 1979.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, p.37-46, 2002.

MORAIS, L.C.; DWECK, J.; VALENZUELA DÍAZ, F.R.; GONÇALVES, E.M.; BÜCHLER, P.M. Trace elements and heating value from sewage sludge, Barueri, São Paulo, Brazil. **International Journal of Environmental Studies**, v. 63, n. 3, p. 331-336, 2006.

MORAIS, L. C. DWECK, J.; DÍAZ, F.R.V.; BÜCHLER, P.M. Characterization of lactose and derived products in dairy product industry effluents processing. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 82, p. 315–318, 2005.

MORAIS, L. C.; DWECK, J.; GONÇALVES, E. M.; BÜCHLER, P. M. An experimental study of sewage sludge incineration. **Environmental Technology**, v.26, p.1047-1051, 2006.

MORAIS, L.C.; DWECK, J.; MENESES, J.C.; BÜCHLER, P.M. Thermal analysis of municipal sludge waste combustion. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 740-746, 2006.

MORAIS, L.C.; DWECK, J.; MENESES, J.C.; BÜCHLER, P.M. Thermal analysis of municipal sludge waste combustion. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 740-746, 2006.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

MORAIS, L.C.; GONÇALVES, E.M.; BÜCHLER, P.M. An experimental study of sewage sludge incineration. **Environmental Technology**, v. 26, p. 1047-1051, 2006.

MORAIS, L.C.; DWECK, J.; CAMPOS, V.; ROSA, H.A.; FRACETO, L.F.; BÜCHLER, P.M. Combustion and pyrolysis of a sludge from wastewater treatment plant. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 1009-1014, 2010.

MYERS, G.; DAVIDSON, P.; W.; COX, C.; SHAMLAYE, C.; CERNICHIARI, E., CLARKSON, T. W. Twenty-seven years studying the human neurotoxicity of methylmercury exposure. In: **Environmental Resources**, v. 83, p.275-285, 2000.

NAMASIVAYAM, C. & SUMITHRA, S. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste. **Journal Environmental Management**, v. 74, p.207-215, 2005.

NARDELLI, A. M. B.; GRIFFITH, J. J. Modelo teórico para compreensão do ambientalismo empresarial do setor florestal brasileiro. **Revista Árvore**, v. 27, n. 6, p. 855–869, 2003.

NOROOZI, B.; SORIAL, G.A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorbent-Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p.167-174, 2007.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu, Pb, Ni e Cr, em solução. **Tese (Doutorado)** – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

- OTERO, M.; DÍEZ, C.; CALVO, L.F.; GARCÍA, A.I.; MORÁN, A.
Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS.
Biomass & Bioenergy, v.22, p.319-329, 2002.
- OTERO, M.; SÁNCHEZ, M.E.; GARCÍA, A.I.; MORÁN, A.
Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric study on the co-
combustion of coal and sewage sludges. **Journal of Thermal Analysis
and Calorimetry**, v.86, n.2, p.489-495, 2006.
- OUKI, S. K.; KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the
treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Waste Management &
Research**, v. 15, p. 383-394, 1997.
- OWENS, P.L. Lightweight aggregates for concrete. **Structural
Lightweight Aggregate Concrete**, (2^a ed.), p.1-18, 1993.
- ÖZCAN, A., ERDEM B., ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Blue 193 from
aqueous solutions onto BTMA-bentonite. **Colloids Surface A**, v. 266,
p.73–81, 2005.
- QUIRINO, W.F. **Utilização energética de resíduos vegetais**. Brasília:
Laboratório de Produtos Florestais, IBAMA, 35 p., 2002.
- REED, T.B. Kinetics of char gasification reactions above 500°C.
Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion, 3rd ed. Biomass Energy
Foundation Press, Chapter 7, 2002.
- ROBBERSON, K.A.; WAGHE, A.B.; SABATINI, D.A.; BUTLER, E.C.
Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange
and neutral polymers. **Chemosphere**, v. 63, p.934, 2006.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley – **Interscience Publication**, v. 13, p. 221 – 270, 1984.

SAMUEL-FITWI, B. et al. Sustainability assessment tools to support aquaculture development. **Journal of Cleaner Production**, v. 32, p. 183–192, 2012.

SANTOS, C.M.; DWECK, J.; VIOTTO, R.S.; ROSA, A.H.; MORAIS, L.C. Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 469-479, 2015.

SORJA, C.; SIRSHENDU, D.; SUNANDO, D.; JAYANTA, K.B. Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling. **Chemosphere**, v. 58, p.1079-1086, 2005.

SOUSA, F.W.; MOREIRA, S.A.; OLIVEIRA, A.G.; CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F.; ROSA, M.F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1153-1157, 2007.

SCHÜTZ, F. C. A.; ANAMI, M. H.; TRAVESSINI, R. Desenvolvimento e ensaio de briquetes fabricados a partir de resíduos lignocelulósicos da agroindústria. **Inovação e Tecnologia**, v. 1, p. 1-8, 2010.

TAKOLPUCKDEE, P. Transformation of Agricultural Market Waste Disposal to Biochar Soil Amendments. **Procedia Environmental Sciences**, v. 20, p. 64–70, 2014.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

TRATABRASIL, 2016. <http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-brasil>, acessado em 01 de abril de 2016. www.tratabrasil.org.br

TURMANOVA, S. C., GENIEVA, S. D., DIMITROVA, A. S., VLAJEVI, L. T., 2008. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites. **Express Polymers Letters**, v. 2, p. 133–146, 2008.

VALE, A. T.; GENTIL, L. V. Produção e uso energético de biomassa e resíduos florestais. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro III**. Rio Branco: Suprema. p. 195-241, 2008.

VAN RIJN, J. Waste treatment in recirculating aquaculture systems. **Aquacultural Engineering**, v. 53, p. 49–56, 2013.

VIADERO, R. C.; NOBLET, J. A. Membrane filtration for removal of fine solids from aquaculture process water. **Aquacultural Engineering**, v. 26, p. 151–169, 2002.

VIANA, M.M.; MELCHERT, M.B.M.; MORAIS, L.C.; BÜCHLER, P.M.; DWECK, J. Sewage sludge coke estimation using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 437-443, 2011.

VIEIRA, A.P.; SANTANA, S A.A.; BEZERRA, C W.B.; SILVA, H A.S.; CHAVES, J A.P.; MELO, J C.P.; SILVA FILHO, E C.; AIROLDI, C. Epicarp and Mesocarpo of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye removal. **Brazilian Chemical Society**, vol. 22, n° 1, p.21-29, 2011.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

VIRARAGHAVAN, T.; ALFARO, F.M. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 57, p.59-70, 1998.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v.146, p.485–493, 2013.

WAINWRIGHT, P.J.; CRESSWELL, D.J.F. Synthetic aggregates from combustion ashes using an innovative rotary kiln. **Waste Management**, n.21, p.241-246, 2001.

WERTHER, J. OGADA, T. Sewage sludge combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.25, p. 55-116, 1999.

YIP, W.K.; TAY, J.H. Aggregate made from incinerated sludge residue. **Journal Materials Civil Engineering**, v.2, n.2, p.84-93, 1999.

ZAPATA, B., BALMASEDA, J., FREGOSO-ISRAEL, E., TORRES-GARCÍA, E. Thermo-Kinect study of orange peel in air. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 98, 309-315, 2009.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

ANEXO

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 95 (2009) 3, 985–989

CALCINED SLUDGE SINTERING EVALUATION BY HEATING MICROSCOPY THERMAL ANALYSIS

J. Dweck^{1*}, L. C. Morais², M. V. A. Fonseca³, V. Campos² and P. M. Büchler²

¹Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Bloco E do CT, Sala E-206, 212949-900, Cidade Universitária Rio de Janeiro, RJ, Brazil

²Department of Chemical Engineering-Polytechnic School-USP, Av. Prof. Luciano Gualberto, Travessa 3, n.º 380 05508-900 Cidade Universitária, São Paulo, Brazil

³Pólo Xisto Química, Chemistry Institute, Federal University of Rio de Janeiro, 212949-900, Cidade Universitária Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Aiming the use of the sewage sludge produced in one of the largest Brazilian wastewater treatment stations as a raw material for the ceramic industry, the sintering process of the ashes produced from its calcination was evaluated by heating microscopy thermal analysis (HMTA). From the microprocessed images, a method was developed to obtain HMTA dimensional change curves as a function of temperature, equivalent to those usually obtained from dilatometers or by thermomechanical analysis (TMA). The final product after sintering at 1050°C, characterized by X-ray fluorescence spectrometry, scanning electron microscopy and X-ray dispersive energy, indicates the presence of a vitreous phase containing phosphorus, which explains the good sintering properties of the studied calcined sludge, as shown from its HMTA dimensional change curve.

Keywords: heating microscopy, SEM, sludge, X-ray dispersive energy

Introduction

The processing of industry and domestic effluents in wastewater treatment plants reduces the amount of polluted material and forms reusable water and dehydrated sludge. This way landfills can be significantly reduced and the generation of hazardous municipal sludge can be decreased, as well as the impact on underground water and the risk to human health.

Untreated sewage sludge should never be permitted to enter rivers. Nowadays, treated or untreated, in some countries this is still an environmental hazard. There are resultant impacts on surface and underground water, the loss of fertile land, and offensive odour, with the risk of proliferation of disease-carrying insects, among other problems. Some wastewater treatment processes generate high levels of sludge, mainly in large metropolitan cities as São Paulo, Brazil, where 785-t/day production is expected by 2015 [1], which pose the question of recycling.

In Europe, a significant amount of research has investigated sewage sludge ash processing to form new materials. This residual biosolid can be used as an economic alternative in the building industry, because the disposal of sewage sludge on reclaimed land is no longer a viable solution, as occurs in Germany [2].

Dehydrated sewage sludge can be used as a component in building materials, like in the sludge-clay

mixtures employed to manufacture bricks, tiles and cements [3–5]. During sludge-clay mixture firing, at usual ceramic processing temperatures, organic substances of the sludge are completely eliminated and ash is obtained [6–10]. The kinetics of the calcination process has been studied by thermogravimetry (TG) [11–13]. This ash can be used in partial replacement of clay mineral in brick manufacturing [2] in asphalted paving mixtures [14], in lightweight aggregate [15], for lightweight concrete manufacture and other applications [16, 17]. The ash can also be used as raw material in cement mortars [18, 19].

With the objective to obtain design data for further application in ceramic industry, the present paper deals with the chemical and morphological characterization of the sintered mineral components of the ash obtained from a sewage sludge, which is produced in one of the biggest Brazilian wastewater treatment plants, within São Paulo city metropolitan area. Expansion and/or shrinking curves during ceramics firing processes are usually obtained by using dilatometers [20–23] or thermomechanical analysis (TMA) [24–26]. In this work, the sintering process of the calcined sludge to obtain ceramic products was evaluated by heating microscopy thermal analysis (HMTA) and an alternative method was developed from the HMTA microprocessed data to obtain the dimensional change curve during sintering.

* Author for correspondence: jodweck@yahoo.com.br

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

DWECK *et al.*

Experimental

Materials and methods

Sewage sludge

The sewage sludge studied in this work, was collected in one of the biggest Brazilian wastewater treatment plants in Barueri city, which is located in São Paulo city metropolitan area, which has a population of about 16 million people. The sludge, which contains organic and inorganic materials, was sampled from the press filter residual cake of the plant. Due to the high level of humidity, it was dried at 110°C for 24 h. After drying, it was manually ground and milled to pass through sieve ASTM #100, to transform it in a homogeneous powder for the different thermal processing and characterization analysis.

Scanning electron microscopy and X-ray dispersive energy analysis

Conventional ceramic products can be obtained by sintering bodies using sewage sludge ash [3, 8]. Sintered sludge ash was obtained processing the dehydrated sludge powder at 1050°C for 3 h. The morphological aspects of the main present phases and respective surface elemental composition were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and by a system of X-ray dispersive energy (XDE) analysis using a Philips XL-30 model with secondary electrons detector.

X-ray fluorescence (XRF) spectrometry

The chemical composition of the sludge ash sintered at 1050°C, was determined by X-ray fluorescence (XRF) spectrometry using a Philips-PW2510 spectrometer with type tube PW2592/15 Rh and molten pastilles with lithium metaborate and lithium tetraborate.

Heating microscopy thermal analysis (HMTA)

Heating microscopy thermal analysis (HMTA) was used to analyze dimensional changes as a function of temperature during sinterization of the calcined sludge at high temperatures. For this purpose and according to a previous work of the authors [10], dehydrated sludge powder was initially heated up to 600°C, to burnout and to eliminate all organics and to have a powder with only inorganic ceramic components for the study. The calcined powder obtained after heating the dehydrated sludge at 600°C until constant mass, was used to cast a cube of 2-mm height, in a manual press that comes with the heating microscope. Dimensional changes of the cubic pressed sample, which is heated in a temperature controlled

cylindrical kiln on an alpha-alumina holder, are followed in real time by an image microprocessing system of the heating microscope, which is positioned in front of one of the sides of the kiln, allowing one to focus the internal part of the kiln where the specimen is, through a special glass window on which there is a quadrilaterated screen. On the other side of the kiln, a special lamp promotes the visualization of the square cross section of the cube, which appears as a shadow in the microscope image, during the heating process. The temperature of the kiln is also measured and microprocessed in real time, appearing as a legend, at the bottom of the microprocessed image. Thus, the shape and dimensional changes of the specimen cross section can be followed and registered in real time as a function of temperature.

Thermal analysis by heating microscopy was performed with a heating rate of 10°C min⁻¹ from 400 to 1100°C on a static environment in a LEITZ WETZAR, (Germany) heading microscope with a VVC video-camera, to which was assembled an interface for image microprocessing and saving in real time. The temperature is measured by a THERM 2280-2 model system and temperature control is done by a THERMA TH 2131 P-201-000 model. Dimensional changes were obtained by measuring afterwards the expanded images in the monitor screen of a computer, in which they were previously recorded and saved at 1 min intervals during the thermal analysis.

Results and discussion

Chemical composition of the sintered material

Table 1 shows the oxide composition given by X-ray fluorescence (XRF) spectrometry of the sintered sewage sludge ash, which was obtained after a thermal treatment at 1050°C for 3 h. This represents the typi-

Table 1 XRF oxide composition data of the calcined sludge after sintering at 1050°C

Oxide	Mass%
SiO ₂	39.68
Al ₂ O ₃	21.89
MnO	0.10
MgO	1.86
CaO	7.23
Na ₂ O	0.54
K ₂ O	1.41
TiO ₂	1.81
P ₂ O ₅	10.35
Fe ₂ O ₃	15.13

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

CALCINED SLUDGE SINTERING

cal chemical composition of any ceramic body which may be manufactured from the sewage ash by conventional ceramic sintering processes. Results show that most of the oxides which compose the sintered ash, are in its identified X-ray diffraction main crystalline phases, which are quartz (SiO_2), tridymite (SiO_2), hematite (Fe_2O_3), mulite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) and anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Typical morphology and elemental composition

Figure 1 shows a typical SEM image of the sludge particles after being sintered at 1050°C . Figure 3 shows an XDE analysis of a typical point of the grayish phase shown in Fig. 2. The white phase presents as major components, silicium and oxygen, with a minor presence of Al, Fe and Ca, elements that are present in the crystalline phases of sintered material. Potassium (K), which was in the ilite phase ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) identified in the dried sewage sludge, is also present.

Figure 2 is a micrograph that details the morphology of the surface of a grayish phase particle of Fig. 1.



Fig. 1 Typical SEM image of sintered sludge fired at 1050°C (2000 \times)



Fig. 2 Typical SEM image of sintered sludge fired at 1050°C (5000 \times)

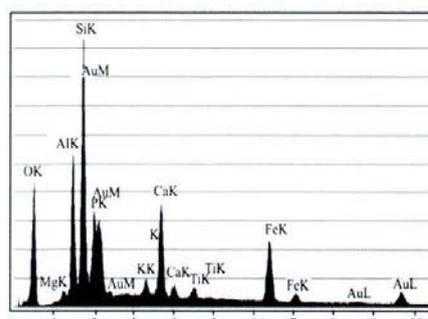


Fig. 3 XDE analysis of a typical point of the grayish phase particle of the sintered sludge at 1050°C

The XDE analysis of a typical point of this phase, is shown in Fig. 3, where phosphorus (P) is present with Si, Al, Cu and F, as major intensity peak elements and, K, Ti and Mg, as minor intensity peak ones.

As no identified crystalline phase of sintered material contains phosphorus, this fact indicates that this element is in the composition of a vitreous phase present in sintered material, which was formed during cooling of the respective liquid phase formed during sintering. The conchoidal fracture of this grayish phase particle, as shown in Fig. 2 is an additional evidence that it has vitreous characteristics.

Dimensional thermal analysis by heating microscopy

Figure 4 shows, as examples, the heating microscope images registered at 400, 750, 900, 1000, 1050 and 1100°C . In the images, the height of six squares height on the screen represents a real height of 2 mm. In the monitor screen, after zoom application, the respective expanded height of six squares was equal to 80 mm. Right and left side heights of the square image of the specimen were measured from the monitor screen to follow dimensional changes in each side, as a function of temperature.

Figure 5 shows the values of each side expanded height as a function of kiln temperature, measured from images saved every minute, during the heating microscope thermal analysis. As can be seen, right after 600°C , there is a little expansion up to 750°C , due to the effect of the gases still released from residual decomposable material of the pre-calcined sludge at 600°C in this temperature range, as evidenced by thermogravimetry in a previous work [10]. It follows an increasing shrinkage rate process, characteristic of the ashes sintering process, which is more significant from 900°C . Compared to the respective initial height of each side, there was a mean shrinkage of 18% at 1100°C , which was promoted by the presence of the liquid phase formed during the firing process.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

DWECK *et al.*

During clay-based ceramic tiles firing, liquid phase sintering occurs [27], where the densification process is due to the penetration of the liquid between other present solid grains, which are tightly hold by the solidified liquid at ambient temperatures. Considering its chemical composition and that the temperature range of wall or floor tile sintering is similar to that of the liquid phase formation during the present

calcined sludge firing process [28, 29], the calcined sewage sludge is a good raw material to be used in ceramic tile compositions.

Conclusions

- HMTA is usually used to evaluate dimensional and morphological changes of ceramic bodies during their firing at particular processing temperatures. The method developed in this work enhances its use, allowing one to obtain, from microprocessed images, a HMTA dimensional change curve, equivalent to that obtained from dilatometric or thermomechanical analysis.
- Scanning electron microscopy and X-ray dispersive energy results indicate the presence of a vitreous phase containing phosphorus, non identified in the crystalline components of the sintered ash.
- The presence of this vitreous phase indicates that a liquid phase is formed during sintering, which enhances the process and causes the significant shrinkage shown by the HMTA dimensional change curve.
- The experimental sintering results and the chemical composition of the studied calcined sewage sludge indicate its use for ceramic tile raw material compositions.

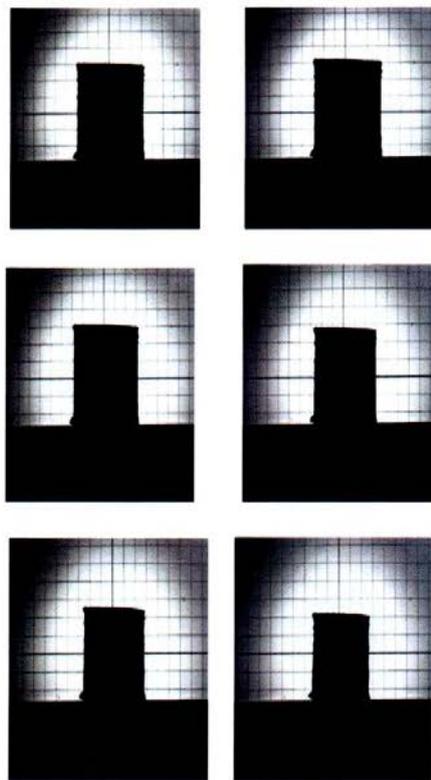


Fig. 4 Heating microscope images obtained at different temperatures

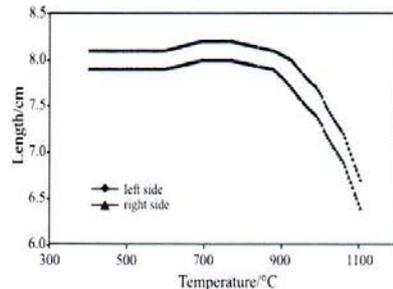


Fig. 5 HMTA curve at $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ of the dry pressed cubic specimen prepared from the dehydrated sewage sludge previously calcined at 600°C

Acknowledgements

Our acknowledgements to the Brazilian Research Council (CNPq), São Paulo Research Foundation (FAPESP), Rio de Janeiro Federal University (UFRJ) and to the São Paulo University (USP).

References

- 1 F. Fernandes, Environmental Impact of Sewage Sludge in its Agricultural Use, W. Bettiol and O. A. Camargo, Eds, EMBRAPA Ed, São Paulo 2000, p. 45 (in Portuguese).
- 2 B. Wiebusch and C. F. Seyfried, *Water Sci. Technol.*, 36 (1997) 251.
- 3 N. Okuno and S. Takahashi, *Water Sci. Technol.*, 36 (1998) 243.
- 4 T. Onaka, *Water Sci. Technol.*, 41 (2000) 93.
- 5 J. H. Tay and K. Y. Show, *J. Env. Eng.*, 117 (1991) 236.
- 6 M. Otero, C. Diez, M. E. Sanchez, A. I. Garcia and A. Morán, *J. Therm. Anal. Cal.*, 86 (2006) 489.
- 7 I. Pitkänen, J. Huttunen, H. Halttunen and R. Vesterinen, *J. Therm. Anal. Cal.* 56 (1999) 1253.
- 8 L. C. Morais, J. Dweck, E. M. Gonçalves and P. M. Büchler, *Mater. Sci. Forum*, 560 (2006) 734.
- 9 L. C. Morais, J. Dweck, F. R. Valenzuela Diaz, E. M. Gonçalves and P. M. Büchler, *Inter. J. Env. Studies*, 63 (2006) 331.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

CALCINED SLUDGE SINTERING

- 10 J. Dweck, L. C. Morais, J. C. Menezes and P. M. Büchler, *Mater. Sci. Forum*, 530–531 (2006) 740.
- 11 D. Choudhury, R. C. Borah, R. L. Goswamee, H. P. Sharmah and P. G. Rao, *J. Therm. Anal. Cal.*, 89 (2007) 965.
- 12 M. Ischia, C. Perazzolli, R. Dal Maschio and R. Campostrini, *J. Therm. Anal. Cal.*, 87 (2007) 567.
- 13 L. F. Calvo, M. E. Sanchez, A. Moran and A. I. Garcia, *J. Therm. Anal. Cal.*, 78 (2004) 867.
- 14 M. H. Al Sayed, A. Mahman and M. Buali, *Constr. Build. Mater.*, 9 (1995) 19.
- 15 C. R. Cheeseman and G. S. Virdi, *Resour. Conserv. Recycl.*, 45 (2005) 18.
- 16 P. J. Wainwright and D. J. F. Cresswell, *Waste Manag.*, 21 (2001) 241.
- 17 J. L. Bhatta and K. J. Reid, *ACI Mater. J.*, 86 (1989) 394.
- 18 J. L. Bhatta and K. J. Reid, *Waste Manag. Res.*, 7 (1989) 363.
- 19 J. Monzó, J. Payá, B. V. Borrachero and E. Peris-Mora, *Cem. Concr. Res.*, 29 (1999) 87.
- 20 A. Danch, *J. Therm. Anal. Cal.*, 84 (2006) 663.
- 21 H. Anmin, L. Ming and M. Dali, *J. Therm. Anal. Cal.*, 84 (2006) 497.
- 22 J. I. Frankel, W. D. Porter and A. Sabau, *J. Therm. Anal. Cal.*, 82 (2005) 171.
- 23 M. Goswami, A. Sarkar, B. I. Sharma, V. K. Shrikhande and G. P. Kothiyal, *J. Therm. Anal. Cal.*, 78 (2004) 699.
- 24 K. Nitsch, A. Cihlar, D. Klimm, M. Nikl and M. Rodova, *J. Therm. Anal. Cal.*, 80 (2005) 735.
- 25 R. Ozao, H. Yoshida and T. Inada, *J. Therm. Anal. Cal.*, 69 (2002) 925.
- 26 I. Waclawska, M. Sroda and L. Stoch, *J. Therm. Anal. Cal.*, 65 (2001) 661.
- 27 Y. M. Chiang, D. P. Birnie and W. D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley and Sons Inc., New York 1997, p. 425.
- 28 *Engineered Materials Handbook – Vol. 4, Ceramics and Glasses*, Samuel, J. Shneider (Techn. Chairm.) ASM International Handbook Committee, (1991), p. 7.
- 29 S. J. G. Sousa and J. N. F. Holanda, *J. Therm. Anal. Cal.*, 87 (2007) 423.

Received: March 4, 2008

Accepted: June 19, 2008

OnlineFirst: October 12, 2008

DOI: 10.1007/s10973-008-9115-y

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Materials Science Forum Vols. 660-661 (2010) pp 1009-1014
Online available since 2010/Oct/25 at www.scientific.net
© (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.1009



COMBUSTION AND PYROLYSIS OF A SLUDGE FROM WASTEWATER TREATMENT PLANT

L.C. Morais^{1*}, J. Dweck², V. Campos¹, A.H.Rosa¹, L.F.Fraceto¹ and
P.M. Büchler³

¹Department of Environmental Engineering-São Paulo State University, Av. Trê de Março, ,
n° 511, 18087-180, Sorocaba, Brazil

²Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Bloco E of CT, Sala E-206, 212949-
900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

³Department of Chemical Engineering-São Paulo University, São Paulo-Brazil
*leandro@sorocaba.unesp.br

Keywords: Sludge, pyrolysis, combustion, activation energy.

Abstract: The possibility of thermal treatment plants of municipal wastewater is an alternative solution for the final disposition of the sludge produced on small cities as Barueri, a small town of São Paulo State, Brazil. Combustion and pyrolysis of that municipal waste, occurring respectively in air and nitrogen, have been studied by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). The main steps of each case were analyzed and Kissinger plots were used to estimate respective activation energies. DTG peaks are more indicated to represent the condition of maximum reaction rates than DTA peaks.

Introduction

The possibility of thermal treatment plants of municipal solid wastes [1] is an alternative solution for the final disposition of the sludge produced on small cities as Barueri, a small town of São Paulo State, Brazil. Studies have been done on the combustion of these wastes with energy recovery [2], considering thermal processing of sewage sludge and its blends with coal and the co-combustion of coal and the sewage sludge [3]. Sludge combustion enjoys a combination of several advantages that are not found in other treatment alternatives, including a large reduction of sludge volume to a small stabilized ash, which accounts for only 10% of the volume of mechanically dewatered sludge, and thermal destruction of toxic organic constituents [4].

Pyrolysis and combustion of sludge [5] have been studied, and techniques as thermogravimetry also has been used to propose kinetic models of the sewage sludge combustion in different atmospheres [6, 7], for the combustion of tyre wastes [8] and for petroleum effluent treatment plant sludges [9]. The co-combustion of sewage sludge and coal has been studied by TG-MS [10] and by TG-FTIR [11]. Thermal analysis has also been used to study the stabilization of a sludge from residual water treatment [12], the combustion of bio-sludge of pulp and paper mills [13], and the processing of fly ashes produced in coal thermal power station [14].

A sewage sludge produced in Barueri, a small town of São Paulo State, Brazil, has already been characterized by the authors as a potential raw material to produce ceramic materials [15]. This paper presents the analysis of its combustion and pyrolysis steps, by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA).



Material and methods

The sample was collected “in natura” at the SABESP (São Paulo State Basic Sanitation Company) sewage treatment plant of Barueri, in metropolitan area of São Paulo city, Brazil, at ambient temperature. It is a sanitary sludge, composed by domestic and industrial sludges, which comes from the sewage collecting system of the São Paulo metropolitan region and from Tietê river, which crosses São Paulo. Dried samples at 110°C, with mass contents of %C = 31.1% , %H_{tot}=3.72%, %H₂O_{tot}=33,2%, %N=4,57% and %S=1,57% [15], were used for the thermal analyses. These were performed in platinum pans at three heating rates: 10°C/min, 15°C/min and 20°C/min, from ambient temperature to 1000°C, in a TA Instruments, SDT2960 Simultaneous DTA/TGA, by using 100ml/min of air and N₂ as purge gases.

The estimation of the activation energy of the main pyrolysis and/or combustion steps was accomplished using the Kissinger method [16], from equation (E-1).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = C - \left(\frac{E}{RT_m}\right) \quad (E-1)$$

Where E, R, T_m, β and C are respectively: the activation energy, constant of gases, maximum reaction rate temperature, heating rate, and constant of interaction [17]. In Kissinger model, which was originally developed for DTA curve data concerning to reactions of the type *solid_a → solid_b + gas*, of any order n, the maximum reaction rate temperature is characterized by the DTA peak temperature, which corresponds to the maximum heat effect of the decomposing reaction. In the present work, DTG peak temperatures were also used to obtain T_m values, because they represent the points of maximum mass loss rate and consequently, the points of maximum reaction rate [18] of the different decomposition steps, independently of the respective thermal effect.

Results and discussion

When the sludge is heated in nitrogen ambient, pyrolysis begins just after the end of the residual water release at almost 150°C. As seen in Figure 1, from DTG curves, two initial mass loss steps (N1 and N2), due to the release and pyrolysis of the organic material present in the sludge, are identified from 150 to 350°C. They are followed by other two ones between 350 and 550°C (N3 and N4), which are much more overlapped than the former ones and represent the pyrolysis of the residual organics from previous steps. The DTG peak temperatures shown in Figure 1 refer to the drying and N1 and N2 steps. T_{max} values of the N3 and N4 DTG peaks could not be identified. Mass loss continues after 600°C in a much lower rate than in previous steps, due mainly to the residual carbonaceous material decomposition. At 550°C the sulfur content is 1.83wt % and decreases to 0.55wt% at the end of the pyrolysis. Thus the DTG peaks occurring between 780 and 920°C are probably due to a reduction reaction (N5) of the residual sulphates by the carbonaceous residue and/or by residual sulphides, with simultaneous release of SO₂ [19, 20].

As seen from the respective DTA curves obtained in nitrogen atmosphere shown in Figure 2, only two endothermic DTA peaks can be well identified: the first, due to the residual water release and a second one, which begins at the same temperature than N1 step, but ends before it, probably due to some initial volatilization step. The resulting thermal effects of the many decomposition steps (N1 to N5) during sludge pyrolysis are low and they do not always allow one to obtain T_{max} values to estimate respective activation energies.

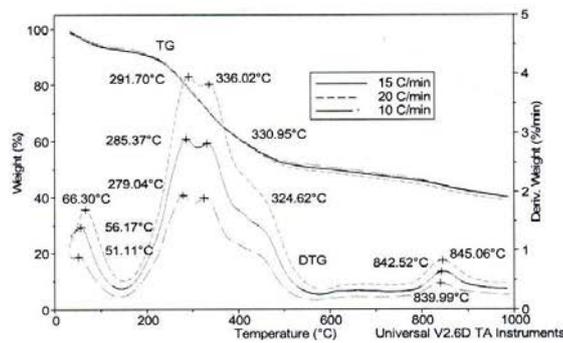


Fig.1 – TG and DTG curves of the municipal sludge in nitrogen at different heating rates.

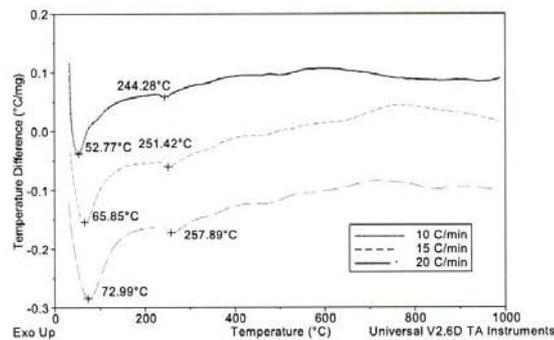


Fig.2 – DTA curves of the municipal sludge in nitrogen flow different heating rates.

As shown in Figure 3, when heating is performed in air, DTG curves show only two main mass loss steps, after the end of the residual water release step: the first (A1) occurs from 150 to almost 360°C, corresponding to an initial organic material pyrolysis and combustion step, followed by a second combustion step (A2) due to the burnout of the residual organics, which ends at 600°C. After this temperature, practically there is no significant mass loss, as occurs with other municipal wastes [3, 10-12], which also show only two main combustion steps within the same temperature range.

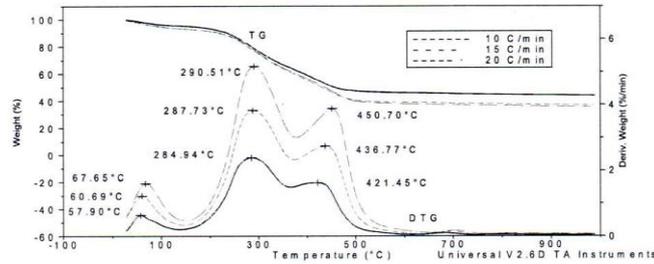


Fig.3 – TG and DTG curves of the municipal sludge in air at different heating rates.

Respective DTA curves of the sludge combustion in different heating rates in Figure 4, show a first endothermic peak for the residual water release step up to 150°C, followed by a little endothermic broad peak up to 250°C, due to some initial volatilization, or pyrolysis step occurring before combustion. From 250 to 360 °C and from this temperature to almost 600°C, there are two intense exothermic DTA peaks, which correspond, respectively, to a part of the A1 DTG peak and to the A2 DTG peak, within these temperature ranges.

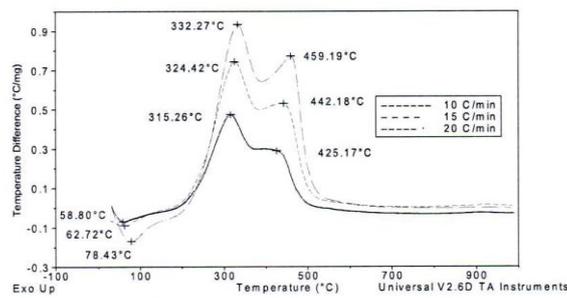


Fig.4 – DTA curves of the municipal sludge in air at different heating rates.

Figure 5 and 6 show, respectively, the Kissinger plots of the N1, N2 and N5 pyrolysis steps and A1 and A2 combustion steps obtained from DTG and DTA peaks with very good correlation indexes (R^2).

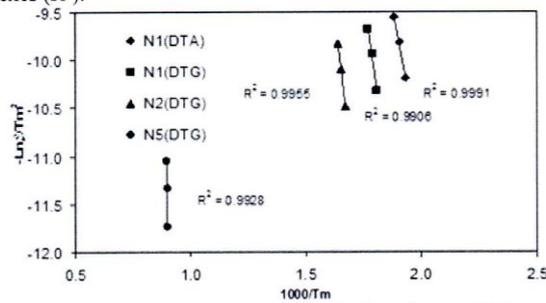


Fig.5 – Kissinger Plots of N1, N2 and N5 sludge pyrolysis steps.

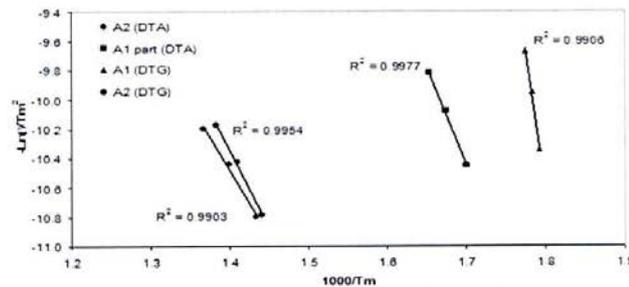


Fig. 6 – Kissinger Plots of A1 and A2 sludge combustion steps.

From the DTG peak Kissinger plots shown in Figure 5, and equation E-1, the activation energies of N1, N2 and N5 pyrolysis steps in inert nitrogen atmosphere, calculated from respective angular coefficients, were respectively 132, 174 and 1388 kJ/mol. From DTA data, the activation energy of step N1 was 108 kJ/mol. Calvo et al., assuming a kinetic model of first order for the N1 and N2 pyrolysis steps of a small city sludge, obtained from respective TG and DTG curves in inert helium atmosphere, activation energies of 120 and 161 kJ/mol [6], which are very similar values to those obtained in this work, considering the high heterogeneity of the sludges.

From the DTG peak Kissinger plots shown in Figure 6 the activation energies of A1 and A2 combustion steps, were respectively 316 and 88 kJ/mol. From respective DTA peak plots, the estimated activation energies of A1 part and A2 steps were 111 and 75 kJ/mol. The lower activation energy obtained from DTA peak for the A1 partial step, when compared to that obtained from A1 DTG peak plot, is due to the fact that it only represents the exothermal stage of the combustion of the gases evolved from the previous sludge pyrolysis at the beginning of A1 DTG peak, indicating also that this initial gas release stage has a higher activation energy than that of the combustion. For the A2 step of combustion, the activation energy estimated from DTA peaks presents only a little lower value than that estimated from DTG correspondent peaks, due to the fact that higher temperatures accelerate the combustion of the gases released from the decomposing residual mass. It is interesting to note that, when estimated from DTG peak temperatures, the sum of the activation energies of N1 and N2 steps is almost the same than that of A1 step.

Conclusions

After the release of residual water, the combustion with air of the organics present in the sludge shows only two main mass loss steps. When heating is performed in nitrogen ambient, there are four main pyrolysis steps.

To estimate the activation energy of the several sludge pyrolysis and/or combustion steps from Kissinger plots, DTG peaks are more indicated, because the correspondent maximum mass loss rate, which represents the maximum rate of the decomposing steps is independent of the resulting thermal effect in any case.

The mixed exo/endothelial effects are so significant for some of the steps that occur during sludge pyrolysis in inert atmosphere, that they do not allow one to properly identify respective DTA peak temperatures and to use them as the actual maximum reaction rate temperatures for the estimation of respective activation energies.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

1014

Advanced Powder Technology VII

For the two main sludge combustion steps, the activation energies estimated from DTA peaks correspond only to the reactions which occur during the exothermal stage of respective steps.

Acknowledgements

Our acknowledgments to Brazilian Research Council (CNPq), São Paulo Research Foundation (FAPESP), São Paulo State University (UNESP), Rio de Janeiro Federal University (UFRJ) and to the São Paulo University (USP).

References

- 1 J. Rodríguez-Añon; J. Proupin-Castañeirs; M. González-Añon and L. Núñez-Regueira: *J. Therm. Anal.* Vol. 52 (1998), p. 1005.
- 2 L. Sorum; M.G. Gronli and J.E. Hustad: *Fuel* Vol. 80 (2001), p. 1217.
- 3 M.B. Folgueras, R.M. Díaz, J. Xibenta and I. Prieto: *Fuel* Vol. 82 (2003), p. 2051.
- 4 V.A. Vesilind and T.B. Ramsey: *Wastewater Manag. Res.* Vol. 14 (1992), p. 189.
- 5 M. Saito, K. Amagai, G. Ogiwara and M. Arai: *Fuel* Vol. 80 (2001), p. 1201.
- 6 L.F. Calvo, M. Otero, B.M. Jerkins, A.I. Garcia and A. Morán: *Term. Acta* Vol. 409 (2004), p. 127.
- 7 L.F. Calvo, M. Otero, B.M. Jerkins, A. Morán and A.I. García: *Fuel Proc. Tech.* Vol. 85 (2004), p. 279.
- 8 J.A. Conesa, R. Font, A. Fullana and J. A. Caballero: *Fuel* Vol. 77 (1998), p. 1469.
- 9 P.C. Borthakur: *J. Therm. An. Cal.* Vol. 79 (2005), p. 653.
- 10 M. Otero, C. Díez, L.F. Calvo, A.I. García and A. Morán: *Biom. & Bioenerg.* Vol. 22 (2002), p. 319.
- 11 I. Pitkänen, J. Huttunen, H. Halttunen and J. Vesterinen: *J. Therm. Anal.* Vol. 56 (1999), p. 1253.
- 12 M. Otero, L.F. Calvo, B. Estrada, A. I. Garía and A. Morán: *Therm. Acta* Vol. 389 (2002), p.121.
- 13 G. Zheng and J.A. Koziński: *Fuel* Vol. 79 (2000), p. 181.
- 14 V. Rahhal and R. Talero: *J. Therm. An. Cal.* Vol. 78 (2004), p. 191.
- 15 L.C.Morais, J.Dweck, F.R.Valenzuela Diaz, E.M. Gonçalves and P.M. Büchler: *Int. J. Envir.Stud.* Vol. 63 (3) (2006), p. 331.
- 16 H.E. Kissinger: *Analytical Chemistry* Vol. 29 (1957), p. 1702.
- 17 D. Prodanovic, B. Ivkovi and S. Radosavljevi: *Applied Clay Science* Vol. 12 (1997), p. 267.
- 18 J.Dweck, R.S. Aderne and D.J. Shanefield: *J. Therm. Anal. Cal.* Vol. 64 (2001), p. 1163.
- 19 J.Dweck, G.R.S. Weyne and P. Souza Santos in: VIII Braz. Chem Eng. Congr. São Paulo 1988 (ABEQ). Proceeding... São Paulo 1988. P. 377 (In Portuguese)
- 20 B. Kamphuis, A. W. Potma, W. Prins and W. P. M. Van Swaaij: *Chem. Eng. Sci* Vol. 48 (1) (1993), p. 105.

click for
feedback

click for
feedback

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Bioresource Technology 196 (2015) 469–479



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech



Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents



Carolina Monteiro Santos^a, Jo Dweck^b, Renata Silva Viotto^a, André Henrique Rosa^a,
Leandro Cardoso de Morais^{a,*}

^a Department of Environmental Engineering, São Paulo State University (UNESP) "Júlio de Mesquita Filho", Avenue Três de Março, 511, Alto da Boa Vista, 18087-180 Sorocaba, São Paulo, Brazil

^b School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Bloco E of CT, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ 212949-900, Brazil

HIGHLIGHTS

- Thermal conversion of agro-industrial residues.
- Pyrolysis.
- Solid biofuel.
- Biosorption of heavy metals.
- The orange peel can be used in industrial processes.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 June 2015

Received in revised form 28 July 2015

Accepted 30 July 2015

Available online 8 August 2015

Keywords:

Biomass
Fruit residue
Pyrolysis
Solid biofuel
Biosorption

ABSTRACT

This work aimed to study the potential use of pyrolyzed orange peels as solid biofuels and biosorption of heavy metals. The dry biomass and the biofuel showed moderate levels of carbon (44–62%), high levels of oxygen (30–47%), lower levels of hydrogen (3–6%), nitrogen (1–2.6%), sulfur (0.4–0.8%) and ash with a maximum of 7.8%. The activation energy was calculated using Kissinger method, involving a 3 step process: volatilization of water, biomass degradation and volatilization of the degradation products. The calorific value obtained was 19.3 MJ/kg. The studies of metal biosorption based on the Langmuir model obtained the best possible data fits. The results obtained in this work indicated that the potential use of waste orange peel as a biosorbent and as a solid biofuel are feasible, this product could be used in industrial processes, favoring the world economy.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The agribusiness sector has increasingly grown to meet the increase in demand for food because of growing population. In this context, Brazil, which has its economy based on agribusiness, contributes substantially to the generation of waste resulting from the production processes. These residues, apparently without viable application, may result in various environmental adversities due to improper disposal (Marshall and Farahbakhsh, 2013).

Several studies suggest different applications of such wastes in order to minimize environmental impacts, for example, their use as an energy resource. One of the main advantages of using biomass is to direct its usage in combustion in furnaces, boilers, and

others. This procedure is characterized by a very rapid exothermic reaction between the fuel and the oxidant, followed by heat release, this however, has low efficiency.

This observation has increased the attention based on the study for the improvement of technologies to increase the efficiency of biomass conversion processes, thus yielding higher value by addition of by-products such as biofuels. The use of agro-industrial waste in thermoelectrics to supplement the power capacity of a country may assist in resolving the growing concern of global energy supply, and is a viable effort and a sustainable alternative (Kok and Ozgur, 2013).

Another alternative for reusing of such wastes is its conversion for use as an adsorbent material from the contaminants. Studies have shown that the activated carbon adsorption efficiency of contaminants like phenolic compounds in aqueous solution and toxic metals could be seen today as the most widely used material.

* Corresponding author. Tel.: +55 (15) 3238 3400x3429; fax: +55 (15) 3228 2842.
E-mail address: leandro@sorocaba.unesp.br (L.C. de Morais).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

despite its high cost. Therefore, the production of adsorbent materials from industrial residues, with the possibility of obtaining commercially activated carbon substitution has been studied, such as sugar cane bagasse, palm husks, orange waste, and other materials (Feng et al., 2011).

One of the main conversion processes is pyrolysis, which is the thermal decomposition of organic substances, at lower oxygen levels, in different phases: solid waste rich in carbon (biochar), bio-oil and gas products (syngas) (Huang et al., 2011).

The "orcharding", could be characterized as the primary segment of the Brazilian Gross Domestic Product, being the country's leading producer of Sweet Orange (*Citrus sinensis*). The fruit is notably the most agro-produced variety in Brazil, grown in all the states with an area of over 800,000 hectares. Nowadays, more than half of the fruit juice production in the world comes from Brazil. Consequently, there is predictably a very high level of waste resulting mostly from the juice processing industry, which in 2011 reached about 9.3 million tons.

After the juice extraction, the solid residues are represented by the peel, pulp and seeds, and liquid waste, "yellow water", formed by proteins, essential oils, pectin, sugars, organic acids and salts. These wastes have higher levels of organic matter, which makes them a potential polluting agent, if discarded or disposed of improperly.

There are several published works on the usage of biomass as an energy source and adsorbent materials. However, there are few studies based on the residues from the orange juice industrialization process, indicating a fair amount of high visibility factor and an interest to further the research efforts. Thus, the orange peel stands out as a promising specific raw material to produce higher value-added products, since they have dense renewable production rate with a low cost basis for viable production.

Current research work was aimed to explore and study the potential applicability of agro-industrial waste obtained from processed orange juice, in nature and after thermal treatment, as an energy resource and as a biosorbent material for inorganic contaminants.

2. Experimental

2.1. Raw material

The peels (*C. sinensis*) were washed with distilled water and detergent, reduced to fragments of dimensions measuring approximately 5×5 cm and then placed in a stove (Solab 100/42) at 110°C for three days to complete the drying of sample. After drying, the peels were crushed and sieved to obtain particles measuring around 0.074 mm size. A number of analytical steps were performed on a single batch in order to minimize the potential differences, since the chosen variety is present in all the Brazilian states.

2.2. Pyrolysis experiments

Pyrolysis experiments were performed in a muffle furnace (Marconi MA 385/3) under atmospheric pressure and under partially inert conditions.

In all experiments, a sample of the orange peel dry powder weighing 0.6 g was placed in a porcelain crucible in semi-closed position. Fifteen crucibles with similar or identical conditions were placed in a muffle furnace and then heated at room temperature until the temperature peaks of 250°C , 350°C and 450°C , were attained during the heating process (based on a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ which were observed and obtained during the experimental process).

2.3. Characterization of the samples

2.3.1. Morphology

The morphology of the dry powder (DP) and the bio-chars (BC) were examined by scanning electron microscopy (SEM) in FEI Inspect S 50 equipment.

2.3.2. X-ray fluorescence and CHN and S analysis

The CHN-contents of the input materials were determined by using Perkin Elmer 2400 CHN elemental analyzer. The sulfur content was measured by using Horiba Jobin Yvon elemental sulfur analyzer. The oxygen content was calculated using the difference method.

For X-ray fluorescence XRF equipment was used – Model PW2400 Philips Ltd. (USA), using an X-ray tube anode Rh, which uses eight kinds of crystals with a detection limit of 1–10 ppm for trace elements, measuring with an atomic number above eight.

2.3.3. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

The Fourier transform infrared spectroscopy was used to determine the functional groups of the DP and the BC. A number of analyses were performed on FT-IR spectrophotometer (Varian 660-IR). The samples were prepared at a ratio of 3% of the sample to 97% of KBr. Detection and collection of spectrum range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ with 8 cm^{-1} spectral resolution and 32 accumulations for each sample was done.

2.4. Thermal analysis

For performing differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analyzer TGA-DSC, simultaneous TA Instruments (SDT-Q600) were used. Approximately, 2 mg of the samples were placed in alumina crucibles, using air or nitrogen as a carrier gas at a flow rate of 100 mL/min. The samples were heated from 20°C to 800°C , at different heating rates of 10, 15 and $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Based on the TG curves, it was possible to determine the contents of the ash in the samples. The lower calorific value was calculated from the DSC curve, which is in fact the energy available per unit mass of fuel after deducting the losses through evaporation of water.

2.5. Activation energy

Different methods could be chosen and used to calculate the kinetic parameters. The model-free non-isothermal methods require a set of experimental tests at different heating rates. In this present work the activation energy was obtained from a non-isothermal TGA by using the Kissinger non-isothermal method.

Kissinger (1956) developed a model-free non-isothermal method, where there is no need to calculate E_a for each conversion value in order to evaluate the kinetic parameters. The E_a is determined by DTA and DTG curves obtained with the use of three different heating rates (β). From the respective curves, data was obtained from the temperatures (T_{max}) of the maximum peaks on the DTA reaction, where the conversion rate was found to be maximum. Based on the mechanism of the kinetic responses of: solid \rightarrow solid + gas the calculation of E_a was performed using Eq. (1) (Castelló et al., 2011):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\text{max}}^2}\right) = C - \left(\frac{E_a}{R \cdot T_{\text{max}}}\right) \quad (1)$$

where E_a , R , T_{max} , β and C are respectively the activation energy, gas constant, peak temperature, heating rate and constant interaction. Eq. (1) is obtained from Eqs. (2) and (3):

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

$$\frac{\beta}{T_{\max}^2} = \frac{A \cdot R}{E} e^{-\frac{E_a}{RT_{\max}}} \quad (2)$$

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{\max}^2} \right) = -\frac{E_a}{R \cdot T_{\max}} + \ln \left(\frac{A \cdot R}{E_a} \right) \quad (3)$$

With the values of T_{\max} and β a graph of type $\ln \left(\frac{\beta}{T_{\max}^2} \right)$ versus $\left(\frac{1}{T_{\max}} \right)$ was plotted using the angular coefficient obtained and the activation energy was calculated.

2.6. Biosorption capacity

The biosorption capacity of the DP and the BC to metals zinc, aluminum, copper, nickel, cadmium and lead was verified. Solutions of these metals were prepared from standard solutions (1000 mg/L) in concentrations ranging from 2–4 mg/L. Further, samples were prepared and tested as a multi-element solution containing all the metals mentioned above, in the same concentrations that were described earlier.

The biosorption experiments were carried out at 25 °C, at a pH value of 2, by shaking 0.2 g of the sample with 250 ml of solutions in an orbital shake (Protech Model 721), at 10.47 rad/s for 15 min by homogenization of the solution. After initial agitation, the experiment was conducted at standstill condition. Aliquots were withdrawn and filtered. After filtration, the filtrate was analyzed by using an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer – ICP-OES (Agilent Technologies 700). The contact times of 15, 30, 45, 60, 75 and 90 min were observed and studied for further experimental analysis. Most effluents from industrial activities that were present are cadmium metal, aluminum, copper, nickel, zinc and lead in their constitution having a pH value of 2, thus the study was conducted in this chosen pH range to check the efficiency of the adsorbent material under common conditions.

2.7. Isotherm studies

The adsorption capacity and intensity were calculated by the Freundlich (1906) and Langmuir (1918) isotherms. The Langmuir isotherm model assumes a monolayer adsorption in a homogeneous surface having a finite number of adsorption sites. The model was expressed by the following equation:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_f \cdot C_e}{1 + K_f \cdot C_e} \quad (4)$$

where Q_e is the amount of solute adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium (mg/g), Q_m the monolayer adsorption capacity (mg/g), K_f the Langmuir or equilibrium constant of adsorption (m/g) and C_e the equilibrium concentration (mg/L). The linearized expression of the Langmuir equation is given by the following equation:

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_f Q_m} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (5)$$

In contrast, the Freundlich isotherm model assumes heterogeneous surface energy. The model was represented by the following equation:

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (6)$$

where K_f is the Freundlich constant (mg/g)(L/mg)^{1/n}, Q_e the amount of solute adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium (mg/g), C_e the equilibrium concentration of the solute in the liquid phase (mg/L) and $1/n_f$ heterogeneity factor. The linearized model is given by the following equation:

$$\log Q_e = \log k_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \quad (7)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the dry powder and the biochars (solid biofuels)

Initially the weight loss of BC with respect to the DP was determined. The mass loss percentages obtained of the BC 250 °C, 350 °C and 450 °C were 46.53% (m/m), 61.89% (m/m) and 77.09% (m/m), respectively.

The SEM analysis showed that DP has a surface with structured and heterogeneous pores, characteristic in nature observed by Morais et al. (2006). It was observed that with an increasing pyrolysis temperature, there was a decrease in the particle size of the material and an increase in its porosity. The DP is much denser with an increase in homogeneity, flat and an observable solid surface compared to BC. The BC at 250 °C also presents a flat and dense surface. However, it could be further noted that the largest concavities and hollows in the material existed. Compared to the DP and the BC at 250 °C, the BC at 350 °C, possible depiction of more concavities, with a higher degree of porosity was feasible. Further, it was observed that the BC at 450 °C, showed an increased irregular surface with concavities and pores that were exposed.

Table 1 shows the results of X-ray fluorescence of the DP and the BC. It could be observed that an increase in the concentration of detected elements, especially potassium and calcium, was due to fact that the volatile compounds were at loss or decomposed at higher temperatures.

Table 2 shows the total carbon (C), the total hydrogen (H), nitrogen (N) and sulfur (S) contained in the analyzed samples. It could be further observed that the moderate C content (62%), high levels of the oxygen (O) (30% average of the four samples), and low levels of H (4.5%), N (2.4%) and S (0.4%). The levels of ash obtained (maximum 7.8%) were within the range of the parameters for completely dry solid waste. The materials exhibited moderate levels of oxygen and minimum levels (%) of ash and sulfur. Therefore, the experimental observation suggested that the promising potential for the usage of these materials as renewable fuels is promising, feasible and needs further scientific experimentation and investigation.

3.2. FTIR characterization

The FTIR spectra of the DP showed a large number of peaks, indicating a material with a higher complexity. The wide spread extensive band absorption around 3436 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibration of O–H groups was due to the intra–inter molecular interactions, which occur due to the presence of carboxylic and phenolic groups and vanish with higher carburation during pyrolysis process. To mention further, macromolecular

Table 1
Content of elements in the dried orange peel and the bio-chars at different temperatures (mg/kg).

Element	Dry peel	BC 250 °C	BC 350 °C	BC 450 °C
K ₂ O	16170	19900	27600	50900
CaO	7510	10830	18400	31400
MnO	<DL	13.8	17	29.6
Fe ₂ O ₃	71	101	136	301
CuO	59.8	97.8	174.5	272
ZnO ₂	37.9	61.3	107.3	172.8
SiO	34.2	52.8	68.4	146

(DL) = detection limit.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

472

C.M. Santos et al. / *Bioresource Technology* 196 (2015) 469–479

Table 2
Characteristics of the dried orange peel and the biochars.

	Dry peel	BC 250 °C	BC 350 °C	BC 450 °C
Elemental composition (wt%)				
C	44.5	53.3	56.2	62.1
H	6.1	4.8	3.4	3.6
O ^a	47.3	39.4	37.1	30.9
N	1.5	1.9	2.6	2.4
S	0.4	0.3	0.4	0.8
Ash content	4.0	5.0	7.6	7.8

^a The oxygen content is calculated by difference.

associations such as alcohols, phenols and carboxylic acids, as well as pectin, cellulose and lignin, display the presence of free hydroxide groups on the surface of the adsorbent material. The observed peaks at 2927 cm⁻¹ were attributed to C–H stretching vibrations of the aliphatic acids. The peaks observed at 1697 cm⁻¹ could be attributed to the stretching vibrations of the bonds of carboxylic groups nonionic (–COOH, –COOCH₃), characteristic of carboxylic acids or their esters. The observed peaks at 1543 and 1382 cm⁻¹ correspond to asymmetric and symmetric vibrations of C=O of ionic carboxylic groups (–COO⁻), respectively. The vibrations of aliphatic acid groups at the peak of 1193 cm⁻¹ could be attributed to the fact that there is possible deformation of C=O groups and the stretching formation of OH groups of carboxylic acids and phenols is possible. The peaks observed in the region of 1095 cm⁻¹ may be related to the stretching vibrations of C–OH of alcohols and carboxylic acids.

3.3. Thermal analysis

The thermal profiles obtained by simultaneous TGA–DSC in both the oxidizing and inert atmospheres of the DP and the BCs are shown in Fig. 1. The TG analysis of the DP showed at least three different events of mass loss up to 800 °C. The sample mass continuously decreases between room temperature and the final temperature of the experiment, been related to dehydration process and thermal degradation of the structural components of the orange peel. The initial mass loss, up to a temperature range of 150 °C, was related to the humidity loss. The others mass loss phases could be associated to the biomass decomposition of its three main structural components, hemicellulose, cellulose and lignin (Zapata et al., 2009). From 150 °C to 350 °C, it was possible to observe a large mass loss characterizes by an exothermic peak of the DTG. This event was attributed to hemicellulose degradation, compatible with those of the values described by Zapata et al. (2009) which showed that the hemicelluloses decompose in a temperature range of 200–260 °C, giving rise to more volatiles, less tars, and less chars than cellulose itself.

Proceeding to the next step, in a temperature range of 260–360 °C, it was possible to observe the end of hemicellulose decomposition, predominating the cellulose degradation. Heikkinen et al. (2004) in a study of thermal analysis of Pinus demonstrated by both the TG and DTG curves that lignin and hemicellulose began to decompose at a lower temperature than the cellulose itself. The rigid structure of cellulose attributes to the fact, that it has a higher thermal stability than hemicelluloses (Mohan et al., 2006). However, the orange peel is mainly composed of pectin, sugars, cellulose and hemicellulose, which has the lignin quite low in content.

The third step of mass loss from 350 °C onwards is given by the slow degradation of lignin and char or tar residues, where the homologous phenolic compounds could be the main product (Mohan et al., 2006). At the end, detection of a residual mass of 20% was possible. All the thermal events observed were

exothermal, with an exception of the related water loss. The thermal profile of this biomass revealed the presence of several simultaneous processes, featuring a complex material.

The curves of the different BC presented very similar results; however, there was a gradual decrease in the intensity of TG and DTG, which was due to the decomposition of the components with lower temperatures of degradation present in the samples, which resulted from the pyrolysis performed, leaving those of higher temperatures that were based on degradation process. For example, the BC 250 °C has the most defined DTG peak, this was because of the pyrolysis temperature, which was below the temperature of degradation of the cellulose. In this way, this component was still found in its structure. In BC 350 °C and 450 °C, the DTG peaks were lower due to increasing of the pyrolysis temperature of these materials and the more marked output of these most volatile components. Thus, by increasing the pyrolysis temperature, it was noted that an increased thermal stability of the material with a residual mass of the bio-chars in 40%, 55% and 60%, was present respectively. The thermal analysis performed in the oxidizing atmosphere shows a similar result to that found in the analysis that was carried out in an inert atmospheric condition. Additionally, it could be observed that the three events for mass loss, the DTG peaks were related to the decomposition of the cellulose and further depicted a gradual decrease of the intensity curves with an increasing pyrolysis temperature of the material.

Based on the DSC curves (Fig. 2) the lower calorific power value of materials (Table 3) was calculated. It was observed that with an increasing pyrolysis temperature, there was an increase in the lower calorific power and a decrease in the observed peak temperature. This observation may be due to the higher presence of more volatile organic elements in the DP and the lower pyrolysis, which could negate burning. The values of calorific power obtained in this experimental work based on orange peel was found to be very similar to the values observed by other authors who studied different organic sources, for example, 12.3 MJ/kg (wheat straw), 17.3 MJ/kg (poplar), 17.4 MJ/kg (switchgrass) and 18.5 MJ/kg to (*Miscanthus* sp.) (McKendry, 2002).

3.4. Activation energy

The results of thermogravimetric analysis were utilized to calculate the kinetic parameters. The activation energy (E_a) was obtained using Kissinger non-isothermal method and was calculate for three different points. The regression equations and the square of the correlation coefficient (R^2) are also presented. The activation energies (E_a) were derived from the slope and intercept of plotting regression line, respectively.

From the correlations in Fig. 3B, it could be inferred that, there were changes for the 1°, 2° and 3° peaks, and through their slopes ($-E/R$) obtained respectively as: (–14497), (–13706) and (–21543) and whereas $R = 8.31$ J/(mol K), it was possible to observe: $E_1 = 120$ kJ/mol; $E_2 = 114$ kJ/mol; $E_3 = 179$ kJ/mol. Volatilization being the process of mass loss and heat absorption, the gravimetric effect could be measured (using the curves of TG/DTG) prior to performing differential thermal analysis between the sample and the reference (DTA curves, Fig. 3A). Consequently, the activation energy for volatilization of DP was also studied using the DTG curves, obtained from the heating rates of 10, 15 and 20 °C min⁻¹ (Fig. 3C), allowing to obtain the Kissinger correlations for steps 1°, 2° and 3° peaks of DTG curves (Fig. 3D).

From the correlations in Fig. 3D, there are the changes for the 1°, 2° and 3° peaks, and through their slopes ($-E/R$) obtained respectively as: (–15606), (–17449) and (–27615) and considering $R = 8.31$ J/(mol K), there are: $E_1 = 130$ kJ/mol; $E_2 = 145$ kJ/mol; $E_3 = 229.48$ kJ/mol.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

C.M. Santos et al. / *Bioresource Technology* 196 (2015) 469–479

473

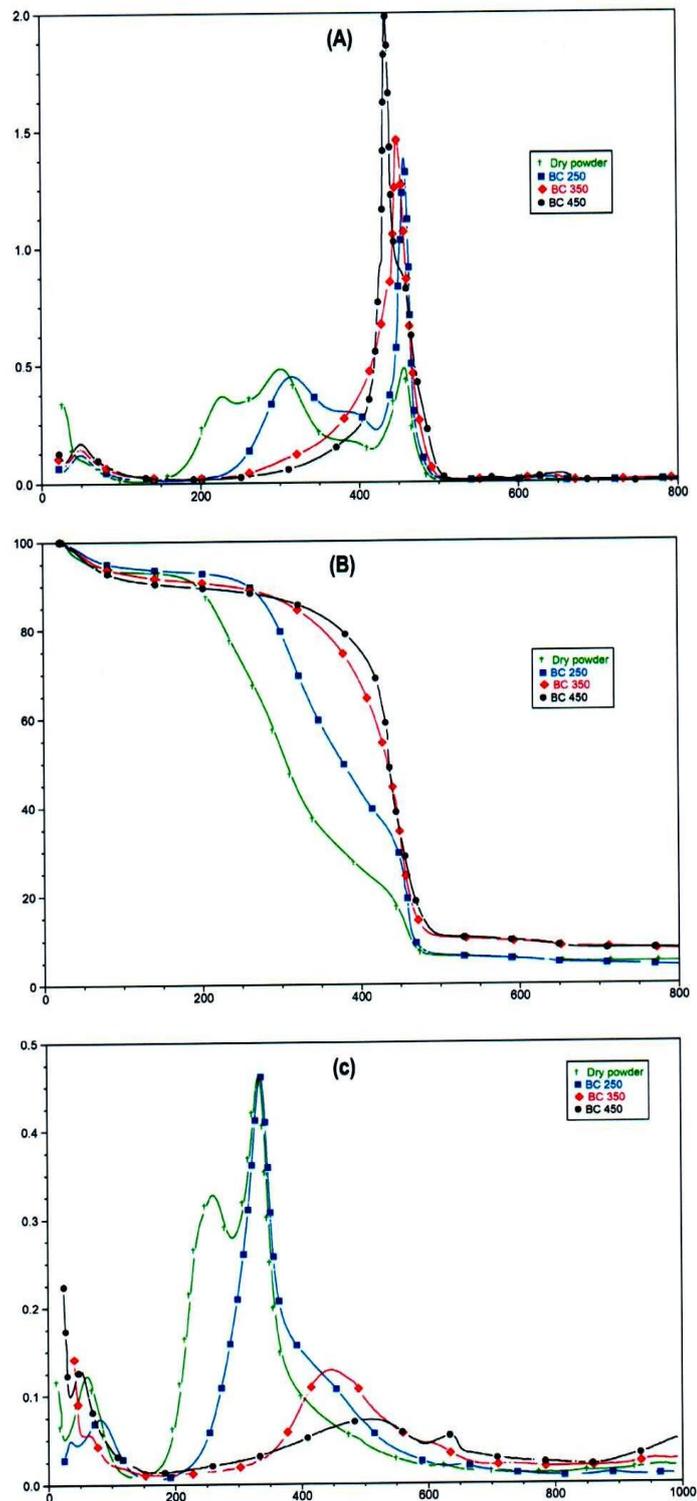


Fig. 1. (A) TG curves in an oxidizing atmosphere, (B) DTG curves in an oxidizing atmosphere, (C) TG curves in inert atmosphere, (D) DTG curves in inert atmosphere, performed at a heating rate of 10 °C/min to 800 °C.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

474

C.M. Santos et al./Bioresource Technology 196 (2015) 469–479

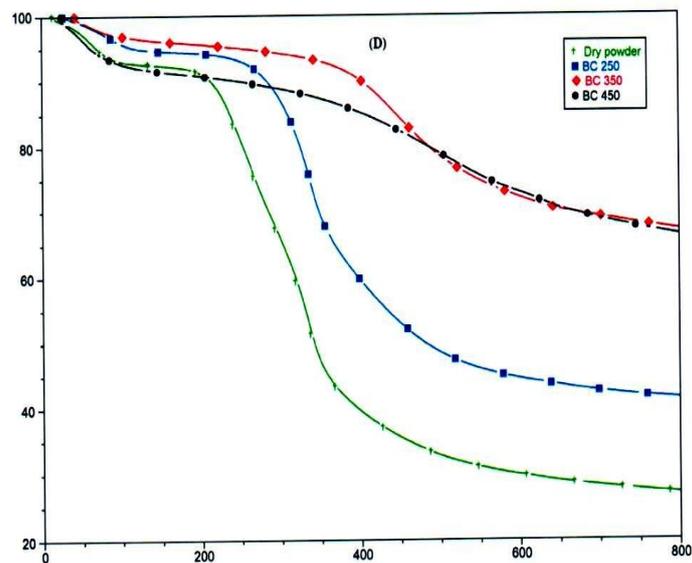


Fig. 1 (continued)

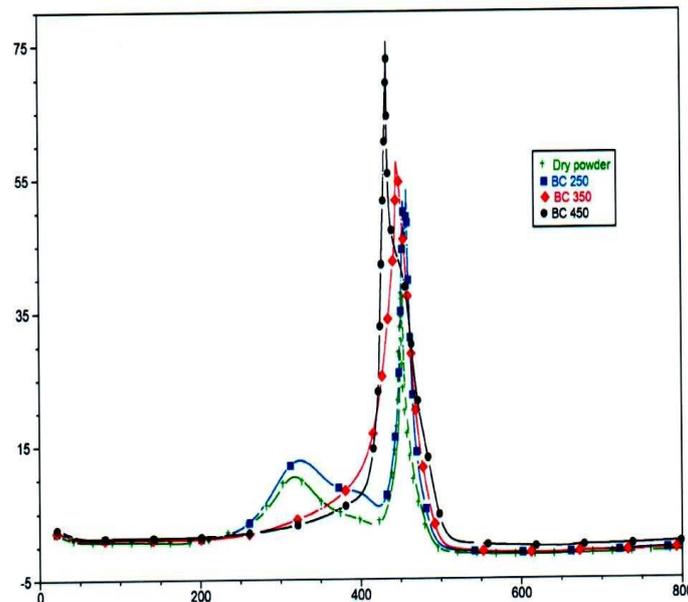


Fig. 2. DSC curves of dried orange peel and the biochars (solid biofuel) in an air atmosphere at a heating rate of 10 °C/min.

Table 3
Lower calorific power and peak temperature of the samples.

Samples	Low calorific power (MJ/kg)	Peak temperature (°C)
Dry powder	10.9	458.49
BC 250 °C	16.7	458.88
BC 350 °C	18.8	446.41
BC 450 °C	19.3	434.68

The activation energy calculated was apparently low in both the cases, which suggested that the overall heating process was primarily physical of the DP. Where there is 3 steps process:

volatilization of water, then biomass degradation and volatilization of the degradation products.

Thermogravimetric analysis is a common technique used to evaluate the thermal decomposition of different biomasses. The isoconversional method like Kissinger is widely used to determine the kinetic parameters.

3.5. Biosorption capacity

3.5.1. Individual biosorptions

The materials were tested for its adsorption capacity in the individual solutions of Cd, Al, Cu, Ni, Zn and Pb. Fig. 4A gives the curves

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

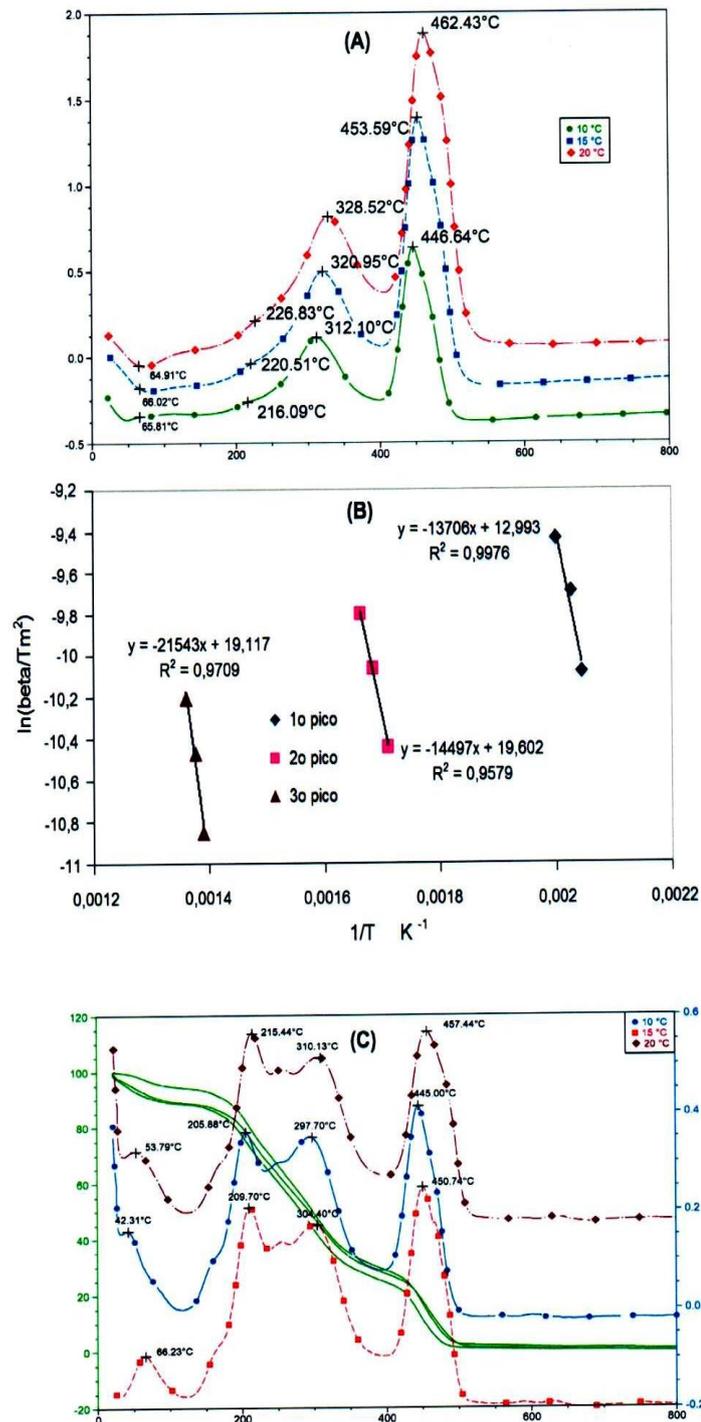


Fig. 3. (A) DTA curves of dried orange peel obtained in an air atmosphere for heating rates of 10, 15, 20 °C/min, (B) Kissinger correlations for steps 1°, 2° and 3° peaks of DTA curves for the dried orange peel, (C) TG and DTG curves of dried orange peel obtained in an air atmosphere for heating rates of 10, 15, 20 °C/min and (D) Kissinger correlations for steps 1°, 2° and 3° peaks of DTG curves for the dried orange peel.

of percentage removal of contaminants through time in the solution of 2 mg/L. In all tests the highest percentage removal was obtained at lower concentrations, and this decreased with an

increasing concentration. The exception was the metal Pb, which has an increasing concentration, has further increased its removal, reaching 95% in the higher concentration. This way, it could be

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

476

C.M. Santos et al. / Bioresource Technology 196 (2015) 469–479

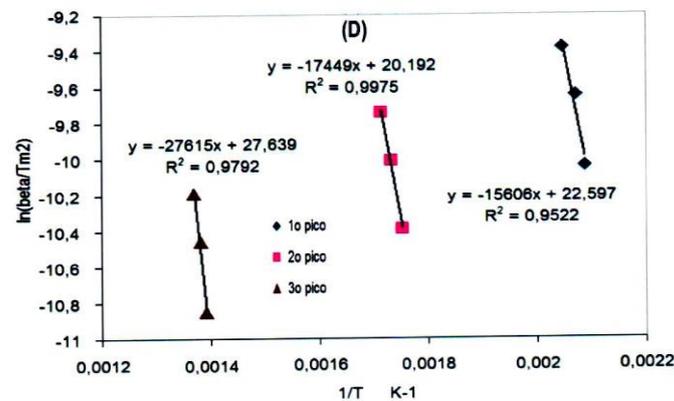


Fig. 3 (continued)

suggested that the potential use of orange peel, either dried or pyrolyzed in a process for tertiary treatment, depends on the effluent to be treated.

The highest removals were not achieved for a duration of 15 min for all the samples and all metals. The equilibrium times were found to be variable. The BC 450 °C showed the best results for all the contaminants and their concentrations profiles. The material obtained from the orange peel when pyrolyzed at a higher temperature was found to be more reactive, probably, because of the decomposition of the more volatile elements.

The BC 450 °C was the material with highest efficiency for the solutions and the parameters studied. To be very specific, it was extremely difficult to make comparisons and correlations of different materials in adsorption processes, since the capacity of an adsorbent material retained a particular adsorbate which was highly dependent on various parameters, for example surface area, pore structure, the functional structural groups of the adsorbent material and the specified experimental conditions (Boudrahem et al., 2011).

Depci et al. (2012) showed that apple pulp treated with ZnCl₂ could be used as an adsorbent for the removal of zinc from aqueous solution, indicating the pH value of 5 as the ideal value for this procedure. Ramos et al. (2002) compared the removal efficiency of different commercial activated carbons for this contaminant, has been found to have a maximum adsorption at a pH value of 7. Natural bentonites were also found to be more effective in the removal of zinc, and the adsorption was found to be highly dependent on the pH value of the solution adsorbent (Sen and Gomez, 2011).

Due to the high toxic level of cadmium and its remarkable presence in waste as a pollutant, there are a significant number of studies concerned with the production of adsorbents for its efficient removal, with marked use of natural raw materials such as peat, sugar cane bagasse, corncobs, rice husks and the coconuts (Ajmal et al., 2003). However, these materials showed a lower removal capacity tendency, related to the orange peel and its pyrolysis process. Thus, these materials are not recommended for the removal of this contaminant in general.

The materials studied were not efficient in the aluminum removal process. Other processes for treating the waste water containing this metal proved effective. For example, cationic ion exchange by resin, reverse osmosis and electrodialysis, affects these processes in the order of 90% to 100% removal, and thus could be used in reality (Srinivasan et al., 1999).

Ahmad et al. (2012) obtained 90% of Cu removal in eggshells treated with iron oxide; Hua et al. (2012) demonstrated that

nanosized metal oxide compounds, due to their chemical nature and high surface area were characterized as excellent adsorbents, especially for copper. Wan et al. (2010) obtained results near 100% for Cu removal in sand coated by chitosan, Gulnaziya et al. (2010) also presented promising experimental results using palm shells. The percentages of Cu removal obtained by BC 450 °C were similar to the best results obtained by the cited studies, while other materials, comparatively, had greatly reduced their removal capacity. In view of the obtained high removal percentages and considering the ease with which the availability of biomass was possible, basing primarily on the heat treatment, it could be affirmed further that the biochar from orange peels pyrolyzed at a temperature of 450 °C was a great adsorbent material for Cu in aqueous solutions.

The results for nickel compared to other biomasses used in different studies for their removal, showed no ideal results. Results obtained with chemically modified sugarcane residues (Krishnan et al., 2012), for example, were found to be more satisfactory.

The lead metal, one among the metals studied, was an important contaminant that presented the best removal rates for dry samples and the different BC, probably because of its inherent characteristics, which provided greater affinity for the adsorbent material. Considering the high level of toxicity of the contaminant, the easy access and practicality of the raw material studied, one could infer that orange peel, dried and pyrolyzed, was a potentially adsorptive material of the lead metal.

To enable a better understanding of the adsorption process, it was essential to understand the behavior of the system, which in turn was normally controlled by different diffusion processes. For adsorbent materials that exhibited a highly porous structure, with a large surface area and highly developed internal structure, their specific characteristics were observed in the adsorbing materials during the present research work, which resulted in an intra-particle diffusion (Ho and Mckay, 1998). The intra-particle diffusion theory, derived from Fick's law assumed that the diffusion of the liquid film was the only rate controlling the stages of the adsorption process (Febrianto et al., 2009), as demonstrated by Eq. (8).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (8)$$

where k_i (mol/g min^{1/2}) is the rate constant of intra-particle diffusion and C is the value of the intersection of the line with the axis q_t (Kannan and Sundaram, 2001).

If intra-particle diffusion was involved in the adsorption the graph q_t versus $t^{1/2}$ results in a linear relation, it was possible to calculate the k_i value by using the slope of the line (Özcan, 2004). However, the curves usually have multilinearity, which

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

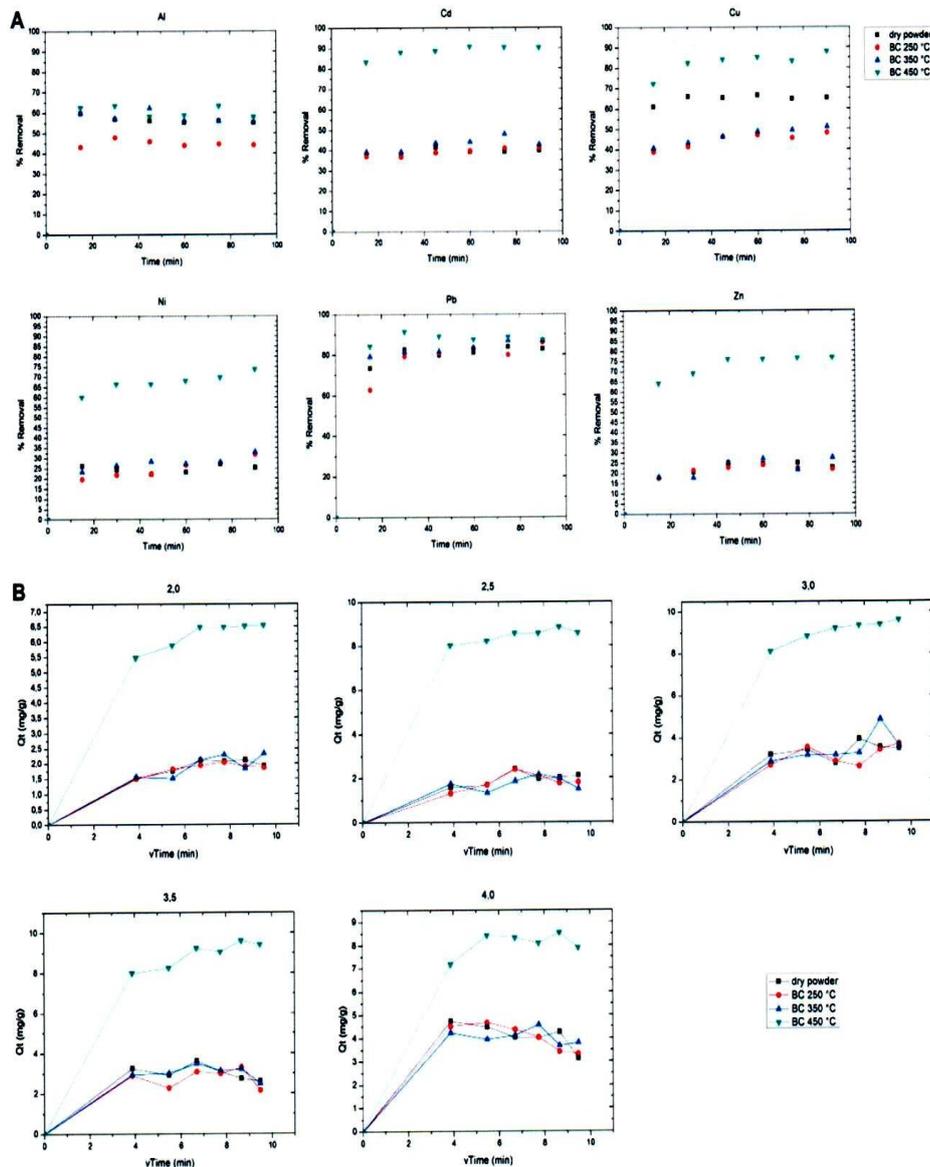


Fig. 4. (A) Removal percentage through time of Cd, Al, Cu, Ni, Zn and Pb in the concentration of 2 mg/L by dry orange peel and the bio-chars and (B) Effect of contact time on Zn adsorption for dry orange peel and bio-chars at different concentrations according to the type of intra-particle diffusion.

indicated that there was an occurrence of diffusion in different stages.

The removal of contaminants was shown to be fast in the initial period of contact between the contaminant and the adsorbent, making it slow to stagnate with an increase in contact time. Thus, it could be considered that the mechanism of removal has taken place according to the following steps mentioned as under (AbdEl-Latif et al., 2010):

- (1) Migration of the metal from the volume of the solution to the adsorbent surface.
- (2) Diffusion of the contaminant through the boundary layer to the surface of the adsorbent.

(3) Biosorption of the metal in an active sites of the adsorbent surface.

(4) Intra-particle diffusion of the contaminant into the pore structure of the adsorbent.

Fig. 4B depicts the curves of intra-particle diffusion of Zn as contaminant for different adsorptions at varying concentrations in this study, the other contaminants presented the similar characteristics basing on this process.

It was observed that the curves were non-linear over time, and may be separated into two or three different linear regions, suggesting multiple stages of adsorption. Further, it was also noticed that no curve intersects the origin, which further indicated that

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

478

C.M. Santos et al. / *Bioresource Technology* 196 (2015) 469–479

Table 4
Langmuir and Freundlich parameters.

Metal	Sample	Isotherms R^2	Langmuir				Freundlich		
			K_a	q_m	R_L	R^2	K_f	n_f	R^2
Zinc	Dry powder	0.93	2.217	0.507	0.430	0.92	-0.430	1.813	0.88
	BC 250 °C	0.99	2.776	0.498	0.419	0.95	-0.490	1.711	0.81
	BC 350 °C	0.95	2.528	0.438	0.334	0.97	-0.445	1.858	0.96
	BC 450 °C	0.97	3.961	0.5128	0.329	0.99	-0.390	1.918	0.94
Cadmium	Dry powder	0.88	0.665	2.340	0.390	0.90	-2.958	4.474	0.85
	BC 250 °C	0.83	0.679	2.212	0.399	0.97	-4	5.906	0.83
	BC 350 °C	0.96	0.572	2.867	0.378	0.97	-1.309	5.353	0.90
	BC 450 °C	0.99	0.753	9.803	0.398	0.96	-0.498	4.055	0.84
Aluminum	Dry powder	0.97	0.671	4.103	0.266	0.98	-0.651	3.460	0.83
	BC 250 °C	0.86	0.377	4.757	0.357	0.97	-0.875	6.001	0.83
	BC 350 °C	0.94	0.087	4.621	0.380	0.97	-0.636	6.930	0.80
	BC 450 °C	0.99	1.033	5.162	0.652	0.95	-0.387	1.267	0.90
Copper	Dry powder	0.95	0.928	3.658	0.227	0.94	-0.620	2.271	0.81
	BC 250 °C	0.98	1.646	1.476	0.291	0.97	-2.036	2.380	0.83
	BC 350 °C	0.92	1.157	2.020	0.299	0.98	-1.323	2.548	0.90
	BC 450 °C	0.87	1.439	13.812	0.141	0.93	-0.114	1.692	0.90
Nickel	Dry powder	0.86	0.402	0.762	0.483	0.95	-0.549	3.326	0.71
	BC 250 °C	0.99	0.389	2.560	0.500	0.94	-0.977	10.427	0.92
	BC 350 °C	0.84	0.0412	2.786	0.526	0.94	-1.420	3.326	0.80
	BC 450 °C	0.89	1.117	15.772	0.349	0.95	-0.491	19.379	0.92
Lead	Dry powder	0.89	0.335	14.641	0.169	0.98	-0.248	2.657	0.83
	BC 250 °C	0.93	0.606	43.103	0.260	0.95	-0.375	15.479	0.84
	BC 350 °C	0.73	0.580	40.816	0.254	0.94	-0.355	15.600	0.74
	BC 450 °C	0.80	0.650	50.505	0.287	0.97	-0.290	20.964	0.82

the intra-particle diffusion was involved in the adsorptive process. However, it was not the only the force at the speed of the process, but also other mechanisms such as ion exchange or complexation that may also be playing an important role in controlling the adsorption process (Özcan et al., 2005).

3.6. Multi-element biosorption

The DP and the BC showed similar biosorption of the metals studied at different concentrations, where the descending order of removal of the contaminants was obtained experimentally. It was given by a simple relationship in the following order: Pb > Cu > Ni > Cd > Zn > Al.

The metals adsorption is a competitive process between the ions in solution and those retained on the surface of the adsorbent material, where ionic composition of the solution has greater effect on the adsorption of various compounds (Echeverría et al., 1998). Thus, due to the various prevalent factors such as composition of the adsorbate and the experimental conditions under consideration, the affinity of adsorption was found to be variable.

The electronegativity is a quantity that measures the attraction exercised on the electrons in a bond, related to the atomic radius, which is smaller than the size of the atom. To mention further, greater will be the force of attraction, since the distance between the nucleus and the electron is lower. Thus, it was an important factor in influencing the preference of one metal over another in the adsorptive process (Mcbride and Blasiak, 1979). Considering only the electronegativity in the order of selectivity in the removal of contaminants, it was possible to observe that: Pb > Ni > Cu > Cd > Zn > Al.

However, the selectivity of the adsorbent for a determined contaminant may be because of the result of several factors that influence the behavior of the exchange of ions, such as the free energy of hydration and the size of the hydrated ionic radius. Metals with high energies of hydration tend to remain in the solution, whereas lower energies of hydration is more easily adsorbed according to the published literature (Ouki and Kavannagh, 1997). Considering

only the free energy of hydration, the order of selectivity of the contaminants was: Pb > Cd > Cu > Ni > Zn > Al.

According to Ortiz (2000) a smaller ion has a greater ability to fill pores, faults and discontinuities of the surface of adsorbent material than larger metal ions, thus the highest affinity should be for the hydrated ions to present the smaller ionic radius, according to the following order of selectivity: Pb > Ni > Cu > Cd > Zn > Al.

The different orders of preference explained the selectivity of the materials for Pb, since it has a higher electronegativity, lower energy of hydration as well as lower hydrated ionic radius, which certainly facilitates the adsorption into pores and cracks present in the material, is demonstrated by SEM analysis.

The least preference of the biosorbents like Zn and Al were preferred, since these metals have the lowest electronegativities together with a larger ionic radius and higher energies of hydration. The inconsistency observed and the highest adsorption of Cu instead of Ni, could be attributed to the high stability of the complex aqueous of Ni.

In general, the results were as expected in the literature. Deviations could be attributed to the combination of the factors in free energy of hydration and the size in hydrated radius.

3.7. Isotherm study

Models of Langmuir and Freundlich isotherms were applied to the individual adsorptions of metals to check the validity of these models. The results were further calibrated and adjusted according to the best possible way so as to optimize the experimental results (Table 4).

For all adsorptions, it was obtained the separation factor R_L for Langmuir range between 0 and 1, further indicating that in all cases the adsorption process was favorable. The BC 450 °C showed the highest values for the constant q_m , which points to the maximum capacity of the monolayer adsorption.

The K_a parameter indicates the strength of interaction between the adsorbent and the contaminant solution. In all adsorptions the BC 450 °C showed the highest values. Similarly, the K_f parameter

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

the Freundlich, which also indicates interaction strength, shows that the values found for the BC 450 °C showed the highest results.

Based on the experimental results obtained so far from the percentage removal, it was confirmed that, greater adsorptive efficiency at BC 450 °C was possible, when compared to other materials that were studied.

The n_f parameter the Freundlich is related to the intensity of interaction between the sorbent and the sorbate. Consistent results were observed and obtained, in most of the separation processes involving adsorption processes occurring in physical adsorption media (Ruthven, 1984).

The models optimized and focused on the Langmuir isotherm, thus providing the best data fits, considering the values closer to 1, for the correlation coefficient R^2 and the values within the range between 0 and 1, involving a separation factor R_L .

4. Conclusions

The biochars samples showed similar patterns, and the activation energies calculated from the DTG had the highest values in the order of 229.48 kJ/mol. The energy content of biomass (on a dry and solid biofuels (biochars)) had a range of 10.9–19.3 MJ/kg. This material has a large biosorption capacity, especially for Pb, and this capacity increased with an increase in the pyrolysis temperature.

Based on the experimental results obtained in this work, it was concluded that the potential use of waste orange peel as a biosorbent and as a solid biofuel were feasible and this product could be used in the industrial processes, favoring an agro-industry based competitive world economy.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support provided by Brazilian Research Agencies: FAPESP, CNPq and CAPES.

References

AbdEl-Latif, M.M., Ibrahim, A.M., El-Kady, M.F., 2010. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite. *J. Am. Sci.* 6, 267–283.

Ahmad, R., Kumar, H.S., Haseeb, S., 2012. Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arab. J. Chem.* 5, 353–359.

Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R., 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresour. Technol.* 86, 147–149.

Boudrahem, F., Soualah, A., Aissani-Benissad, F., 2011. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. *J. Chem. Eng. Data* 56, 1946–1955.

Castelló, M.L., Dweck, J., Aranda, D.A.G., 2011. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* 105, 737–746.

Depci, T., Kul, A.R., Önal, Y., 2012. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems. *Chem. Eng. J.* 200–202, 224–236.

Echeverría, J.C., Morera, M.T., Mazkiarán, C., Garrido, J.J., 1998. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environ. Pollut.* 101, 275–284.

Febrianto, J., Kosasih, A., Sunarso, J., Ju, Yh., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616–620.

Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* 185 (1), 49–54.

Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57, 385–470.

Gulnazia, I., Mohamed, K., Aroua, N.M.S., 2010. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. *Desalination* 262, 94–98.

Heikkinen, J.M., Hordijk, J.C., de Jong, W., Spliethoff, H., 2004. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 71, 883–900.

Ho, Y.S., Mckay, G., 1998. The kinetics of sorption of basic dyes form aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.* 76, 822–827.

Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lu, L.V., Zhang, Quanxing, 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 317–331.

Huang, Y.F., Kuan, W.H., Chiueh, P.T., Lo, S.L., Lin, C.F., 2011. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). *Bioresour. Technol.* 102, 3527–3534.

Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. *Dyes Pigm.* 51, 25–40.

Kok, M.V., Ozgur, E., 2013. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Process. Technol.* 106, 739.

Krishnan, P., Meyers, T.P., Scott, R.L., Kennedy, L., Heuer, M., 2012. Energy exchange and evapotranspiration over two temperate semiarid grasslands in North America. *Agric. Forest Meteorol.* Amsterdam 153, 31–44.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.

Marshall, R.E., Farahbakhsh, K., 2013. Systems approaches to integrated solid waste management in developing countries. *Waste Manage.* 33, 988–1003.

Mcbride, M.B., Blasiak, J.J., 1979. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 866–870.

McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37–46.

Morais, L.C., Dweck, J., Gonçalves, E.M., Buchler, P.M., 2006. An experimental study of sewage sludge incineration. *Environ. Technol.* 26, 1047–1051.

Ouki, S.K., Kavannagh, M., 1997. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Manage. Res.* 15, 383–394.

Özcan, A., Erdem, B., Özcan, A., 2005. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids Surf. A* 266, 73–81.

Ramos, R.L., Jacome, L.A.B., Barron, L.M., Rubio, L.F., Coronado, R.M.G., 2002. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 90, 27–38.

Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption process, vol. 13, Wiley – Interscience Publication, United States of America, pp.221 – 270.

Sen, T.K., Gomez, D., 2011. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination* 267 (2–3), 286–294.

Srinivasan, P.T., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., 1999. Aluminium in drinking water: an overview. *Water SA* 25, 47–55.

Wan, M.W., Kan, C.C., Rogel, B.D., Dalida, M.L.P., 2010. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydr. Polym.* 80, 891–899.

Zapata, B., Balmaseda, J., Fregoso-Israel, E., Torres-García, E., 2009. Thermo-Kinetic study of orange peel in air. *J. Therm. Anal. Calorim.* 98, 309–315.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Bioresource Technology 204 (2016) 157–163



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech



Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel



Amanda Alves Domingos Maia, Leandro Cardoso de Morais*

Institute of Science and Technology, São Paulo State University (UNESP) "Júlio de Mesquita Filho", Av. Três de Março, 511, Alto da Boa Vista, 18087-180 Sorocaba, São Paulo, Brazil

HIGHLIGHTS

- Thermochemical conversion of biomass residues.
- Bioenergy.
- Kinetic study of biomass.
- Solid biofuel.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 November 2015
Received in revised form 17 December 2015
Accepted 19 December 2015
Available online 31 December 2015

Keywords:

Bioenergy
Biomass
Calorific value
Kinetics parameters
Thermal analysis

ABSTRACT

This work aimed to study the kinetic of thermal degradation of red pepper waste as solid biofuel to bioenergy production. The thermal degradation experiments were conducted at three heating rates, 5 °C/min, 7.5 °C/min and 10 °C/min in a thermogravimetric analyzer and oxidative atmosphere. The kinetic analysis was carried out applying the isoconversional model of Ozawa–Flynn–Wall. The activation energy was considered low and varied 29.49–147.25 kJ/mol. The enthalpies revealed the energy difference between the reagent and the activated complex agreed with activation energies, the values of the pre-exponential factor indicated empirical first order reactions, Gibbs free energy varied from 71.77 kJ/mol to 207.03 kJ/mol and the changes of entropies had negative values, indicating that the degree of disorder of products formed through bond dissociations was lower than initial reactants. The calorific value was 19.5 MJ/kg, considered a relevant result for bioenergy production.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The agro-industry generates a large quantity the residues, also called biomass, which may be employed in the bioenergy generation. Several wastes are being used as biomass, including seeds, sewage sludge, leaves and algae (Santos et al., 2015b).

Worldwide data shows 1.3 billion of tons of food are wasted yearly which is equivalent to 750 billion dollars a year of damage (Food and Agriculture Organization, 2015).

Health-promoting, nutritional and sensory attributes make pepper as one of the most worldwide consumed vegetable (García, 2011) and *Capsicum* sp. powder is one of the most important spices. However, studies of the reuse and thermochemical properties of these residues have not been investigated (Santos et al., 2015b).

The red peppers cultivation has a greater importance and is considered the second most exported vegetable, encompassing

an annual worldwide production of 30 million tons in an acreage of 4 million ha (Freibauer et al., 2011).

The production of this fruit is considered one of the most important, representing the third in production and vegetable consumption, second only to garlic and onion (Milagres, 2014).

The quality and quantity of the obtained bioenergy depend not only on the chemical composition of original biomass but also on the reaction conditions. Thus, it is important to understand the chemistry of this alternative biomass in order to know the thermochemically conversion process into biomass-derived fuels (Lee et al., 2014).

This paper examines thermochemical red pepper waste conversion including thermodynamic parameters for non-isothermal analyses using Ozawa–Flynn–Wall (OFW) kinetic isoconversional model. Then the values of apparent activation energy (E_a), pre-exponential factor (A) in Arrhenius equation, as well as the changes of entropy (ΔS), enthalpy (ΔH) and free Gibbs energy (ΔG) were calculated. The calorific value was determined by calorimetric bomb.

* Corresponding author. Tel.: +55 (15) 3238 3400x3429; fax: +55 (15) 3228 2842.
E-mail address: leandro@sorocaba.unesp.br (L.C. de Morais).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

158

A.A.D. Maia, L.C. de Moraes / Bioresource Technology 204 (2016) 157–163

2. Methods

2.1. Sample preparation

The biomass of this study was the red pepper, *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, waste. At the laboratory, the biomass was washed in tap water and dried naturally at room temperature for 24 h, followed by oven drying Solab model SL-100/42 at 105 °C to constant weight. The whole process lasted about seven days. After drying, the samples were ground in a Wiley mill, MA048 – Marconi, followed by sieving, Solutest sieve, NBR #200 (0.074 mm).

2.2. Thermal analysis

Thermogravimetric analysis were carried out at three different heating rates, 5°, 7.5° and 10 °C min⁻¹, using a simultaneous DSC-TGA equipment, TA Instruments, model SDT Q600, from 25 °C to 1000 °C. Air was used as purge gas at a 120 ml min⁻¹ flow rate. About (1.5 mg) of the biomass were used in alumina pans in each analysis. The TA Instruments software provides the thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG) curves.

2.2.1. Calorific value

It was used a Calorimetric Bomb IKA C-200 and about 0.5 g was used for 10 min with 99.5% pure oxygen.

2.3. Kinetic study

As a matter of fact, the isoconversional analysis provides a fortunate compromise between the oversimplified but widely used single-step Arrhenius kinetic treatments and the prevalent occurrence of processes whose kinetics are multi-step (Vyazovkin and Sbirrazzuoli, 2006).

The one-step global model assumes that the degradation processes results in a single reaction, below.



k is defined as the rate constant of reaction whose temperature dependence is expressed by the Arrhenius equation

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

where:

- E_a apparent activation energy (kJ/mol);
- T is the absolute temperature (K);
- R universal gas constant 8.31 J/K mol⁻¹;
- A is the pre-exponential factor (s⁻¹).

The rate of transformation from solid-state to volatile product is described by the following expression:

$$\frac{d_x}{d_t} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

where:

- A is conversion degree of the process;
- $k(T)$ is the time of process;
- $f(\alpha)$ is the rate constant and the reaction model.

Conversion, α , represent the normalized form of weight loss data of decomposed sample and is defined as below:

$$\alpha = \frac{m_i - m_x}{m_i - m_f} \quad (3)$$

where:

- m_i is the initial mass of the sample;
- m_x is the actual mass;
- m_f is the mass after combustion.

Combining Eqs. (1) and (2) gives the fundamental expression (4) of analytical methods to calculate kinetic parameters, on the basis of TG results.

$$\frac{d_x}{d_t} = A * f(\alpha) * e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

The expression of the function $f(\alpha)$ and its derivative $f'(a)$ are used for describing solid-state first order reaction:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

where:

n is the order reaction.

Substituting expression (5) into Eq. (4) gives the expression of reaction rate in the form:

$$\frac{d_x}{d_t} = A * (1 - \alpha)^n * e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

For non-isothermal TG/DTG experiments at linear heating rate $\beta = dT/dt$, Eq. (6) can be written as:

$$\frac{d_x}{d_t} = \frac{A}{\beta} * (1 - \alpha)^n * e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

This equation expresses the fraction of material consumed in the time. In this work the activation energy was obtained from non-isothermal TG/DTG. The methods used to calculate kinetic parameters were non-isothermal and isoconversional Ozawa-Flynn-Wall methods and required tests at different heating rates.

2.3.1. Ozawa-Flynn-Wall methods

Kinetic analysis is essential to design and establish efficient, safe and reasonable processes. Determination of thermo-kinetic behavior of biomass allows control of decomposition mechanism of biomass. Kinetic parameters of reaction are necessary for accurately prediction of reactions behavior and optimization of the process towards products during thermal degradation (Ceylan and Topçu, 2014). Non-isothermal thermogravimetric analysis is the most popular and simplest method to study the kinetics and thermodynamics properties of biomass. An isoconversional integral method seems to be a safer alternative for the calculation of meaningful activation energy values for certain prerequisites, without knowing the kinetic model of the reaction mechanism.

The Ozawa-Flynn-Wall kinetics isoconversional method Eq. (8) was applied (Kim et al., 2010).

$$\ln(\beta) = C_x - \frac{E_x}{R \cdot T} \quad (8)$$

where:

- β heating rate;
- E_x apparent activation energy;
- C_x function of the conversion degree α ;
- R universal gas constant 8.31 J/K mol⁻¹;
- T the absolute temperature (K).

It was applied at least three values of heating rate (β) for different and same values of α in different absolute temperatures (T) in Kelvin (K) obtained at thermogravimetric curves. Allows to investigate whether the mechanism of the conversion is changing with the conversion degree, estimating the respective activation energy E_x at a conversion degree α . To calculate the kinetic parameters this work used an intermediate value of β (7.5 °C/min).

The thermodynamic parameters using OFW isoconversional method for analysis of kinetic studies and thermodynamic parameters including pre-exponential factor (A) in Arrhenius equation, as well as enthalpy (ΔH), free Gibbs energy (ΔG) and the changes of

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

entropy (ΔS) can be expressed by Eqs. (9)–(12) (Kim et al., 2010; Xu and Chen, 2013).

$$A = \beta \cdot E_x \exp\left(\frac{E_x}{R \cdot Tm}\right) / R \cdot Tm^2 \quad (9)$$

$$\Delta H = E_x - RT \quad (10)$$

$$\Delta G = E_x + R \cdot Tm \cdot \ln\left(\frac{K_b \cdot Tm}{h \cdot A}\right) \quad (11)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{Tm} \quad (12)$$

where:

K_b Boltzmann constant ($1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K);

h Plank constant ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J s);

Tm DTG peak temperature.

3. Results and discussion

3.1. Thermogravimetric analysis

Previous studies showed that biomass degradation can be divided into individual steps: water devolatilisation, hemicellulose, cellulose and lignin decomposition (Font et al., 2005). The decomposition of any biomass can be considered as the superposition of this main components (Manyà and Arauzo, 2008). This process is characterized by combustion of the residue formed, pyrolysis and oxidative pyrolysis (Conesa et al., 2014).

Thermal decomposition of lignin can occur in a temperature range from 180 °C to 900 °C, and mass loss rate is not as clear as in the case of hemicellulose and cellulose that decomposition has been estimated to be about 220–315 °C and 315–400 °C, with a maximum mass loss rate of about 268 °C and 355 °C (Gašparovič, 2012).

The trends in weight loss curves obtained during the TG/DTG shows the physical and chemical structural changes occurring during the thermal conversion. Differential thermogravimetry (DTG) curve indicates main devolatilisation stages more clearly (Ceylan and Kazan, 2015). The curves have the typical appearance of degradation of lignocellulosic biomass just like the DTG curves obtained for the pyrolysis of cardoon leaves and stems at a heating rate of 10 °C/min (Xu and Chen, 2013) and the weight loss profile provided the instantaneous biomass weight at specific temperatures as biomass temperature was increased.

During the thermal degradation process up to 1000 °C with the heating rate of 5 °C/min, 7.5 °C/min and 10 °C/min, around 96.83 wt.%, 97.12 wt.% and 93.90 wt.% of the biomass can be volatilized, with a 3.17%, 2.87% and 6.09% of residual materials, respectively. The biochar formation was in a range of 200–440 °C and the ash contents displayed a positive correlation with degradation temperature (Xu and Chen, 2013). The presence of oxygen produces partial oxygenation of solid material, causing the apparent delay in the decomposition of the biomass.

This biomass allows producing biochar at lower temperature and biochar derived from herbaceous residues probably has distinct properties than that based on other plants (Lian et al., 2014).

Thermal analyses in the presence of oxygen, given the high exothermicity of the combustion reactions, a thermal decomposition may occur with the temperature inside the sample becoming considerably higher than that usual and the sample being oxidized at high reaction rate (di Blasi, 2009).

Fig. 1 demonstrates an example of a set of TG (A) and DTG (B) curves of DRP, obtained at 5 °C/min, 7.5 °C/min and 10 °C/min heating rates in air atmosphere. The thermal analysis data show

that the system is complex by the presence of overlapping reaction sequences and because of the complexity of the biomass samples of agricultural origin (CONESA; URUEÑA; DÍEZ, 2014).

Therefore, the thermal decomposition of volatiles materials and hydrocarbons at the biomass of DRP it was at about 200 °C as can see at Fig. 1 (step 1) (Ceylan and Kazan, 2015). This stage it was followed by thermal decomposition what means that the biomass has thermal stability (Turmanova et al., 2008), followed by a major loss of mass in the temperature range of 200 and 370 °C releasing the volatiles organics, characterizing the devolatilisation processes (step 2) (Damartzis et al., 2011).

The step 3 about 350 °C shows thermal degradation of DRP of some carbohydrates such as cellulose and others and the step 4 its associated at thermal decomposition of cellulose and lignin at about 400 °C (Damartzis et al., 2011; Sasmal et al., 2013). The lignin decomposition begins at the below temperatures and up to 550 °C. This high temperature is associated with the thermal stability and is responsible for the biomass degradation and residues during the decomposition process (Burhenne et al., 2013).

The presence of lowest cellulose content contributes to the less crystalline structure and recalcitrant characteristics of the material. The decomposition of biomass with high lignin content presents endothermic reaction, whereas decomposition of herbaceous biomass, with lower lignin content, involves an exothermic reaction (Yang et al., 2006).

The correlation between biomass and the cellulose, hemicellulose and lignin fractions was not very accurate (Couhert et al., 2009). Nevertheless, since the components differ significantly in their decomposition behavior, it is possible to determine clear trends in decomposition time, reaction enthalpy and composition of any biomass according to its composition of lignin, cellulose and hemicellulose (Ranzi et al., 2008). After step 4 occurs oxide formation.

In the temperature range of 200 °C and 500 °C it was a thermal decomposition of flavonoid and phenolic presents at capsaicinoids, as well fatty acids, (i.e. Linoleic, Oleic and Palmitic acids) and they become typical products of lignin decomposition.

3.2. Kinetic studies

The kinetic of thermal decomposition of biomass is an important component in the efficient design of thermochemical processes for the conversion of biomass (Turmanova et al., 2008). These processes have mechanisms very often unknown or too complex to be characterized by a simple kinetic model. They tend to occur in multiple steps that have different rates and to describe their kinetics, isoconversional methods are often used (Vyazovkin and Sbirrazzuoli, 2006).

The superposition of the decomposition of the single components it was used to predict thermal and kinetic behavior of biomass from its composition simply (Burhenne et al., 2013).

The Fig. 2 represents the curves of conversion degree vs. temperature at different heating rates, 5 °C/min (A), 7.5 °C/min (B) and 10 °C/min (C) in air atmosphere and the prediction does exhibits a good agreement with experimental data. Thanks to these results, the conversion degree and mass loss values can be used in order to better understand the biomass behaviors.

Two different stages can be observed in the process and they characterize a heterogeneous process and the lower heating rate, lower is the temperature at which they occur (Salla et al., 2003). The first stage, at lower temperature, in the temperature range 450–575 K is associated with thermal degradation of the biopolymers (i.e. cellulose) and the second at temperature 575 K, with degradation of the carbonaceous matter formed in the first stage (Leroy et al., 2010; Salla et al., 2003).

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

160

A.A.D. Maia, L.C. de Moraes / *Bioresource Technology* 204 (2016) 157–163

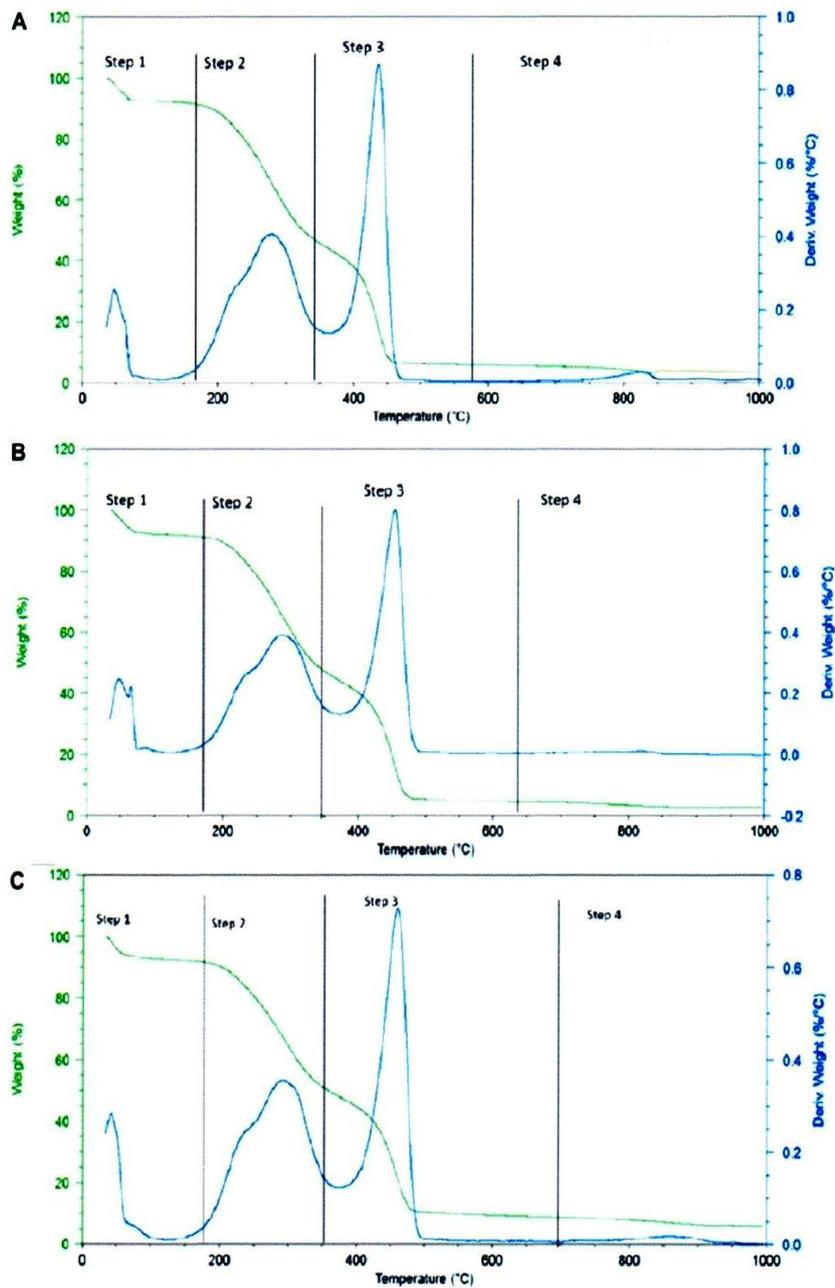


Fig. 1. Devolatilisation stages of RPW with heating rate of 5 °C/min (A), 7.5 °C/min (B) and 10 °C/min (C) in air atmosphere.

Data from TG and DTG curves in the decomposition range $0.1 < \alpha < 0.9$ were used to determine the kinetic parameters of the process in all used calculation procedures. The Fig. 3 represents $\ln \beta$ versus $\alpha (1/T)$ using TG curves presents in Fig. 1. During the thermal degradation of this biomass the energy barrier has to be overcome and can be observed that at the initial process, before the thermal process, all of bonds are not modified.

The estimate of the activation energy released chemical reactions complicated by physical transformations of biomass, the chemical stability of a compound is directly proportional to the value of activation energy.

Therefore, to ensure the decomposition of the stable molecules presents in that biomass, it is necessary to supply more energy, because is already know that during the decomposition of these

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

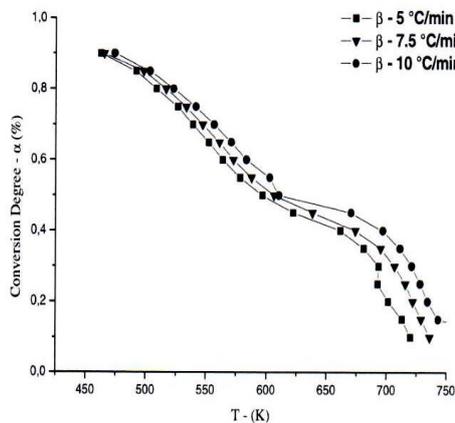


Fig. 2. Curves of conversion degree vs. temperature at different heating rates.

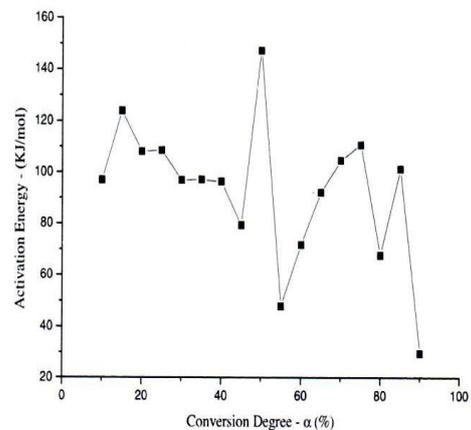


Fig. 4. Changes of Activation Energy during the biomass degradation process.

stable molecules at high temperature, less stable molecules which are easier to decompose are formed resulting in the lowering of heat supply.

It is already known that there are molecules easier to decompose and they are formed at higher temperature and the value of the activation energy decreases with the increase of conversion processes.

The apparent activation energy varied with increasing conversions and that shows volatiles degradation about α 50–85% (Manikandan et al., 2012). Thus, the DRP biomass presents two small values of activation energy in the range α 10 and 45% between 29.49 kJ/mol and 47.83 kJ/mol. The variation of values of activation energies are not similar at different constant extents of conversion because most solid-state reactions are not simple one-step mechanism and follow a complex multi-step reaction (Heydari et al., 2015).

According (Markovska et al., 2010), values of the activating energy found on the range of 60–120 kJ/mol are comparatively low. These values indicate that higher activation energy is only needed to decompose biomass with higher lignin content (Burhenne et al., 2013).

In lignocellulosic biomass the activation energy can vary from 80 kJ/mol to 200 kJ/mol to hemicellulose, 195–286 kJ/mol to cellu-

lose and 18–65 kJ/mol to lignin. The apparent activation energies of RPW varied from 29.49 kJ/mol to 147.25 kJ/mol. Olive residue and sugar cane bagasse have a value of 153–162 kJ/mol and 168–180 kJ/mol, respectively, due to the hemicellulose degradation, rice straw have a 166.98 kJ/mol and rice bran 115.124 kJ/mol (Xu and Chen, 2013).

The initial activation energy value was considered low due to cleavage of some weak bonds and elimination of volatile components from the biomass because at the beginning of the process all the strong bonds are not cleaved (Gašparovič, 2012; Markovska et al., 2010).

It was also observed decreasing dependences when studying the thermal degradation of biomass and interpreted this fact as the transition of the process in air atmosphere (Leroy et al., 2010).

The Fig. 4 represents the values of E_a during the process. The changes of enthalpies revealed the energy difference between the reagent and the activated complex agreed with activation energies (Dweck, 2008). The variation of enthalpy as well as respective activation energy changes represents the residual carbonaceous material (Turmanova et al., 2008). The change of activation enthalpy also shows the energy differences between the activated complex and the reagents. If this difference is small, the formation of acti-

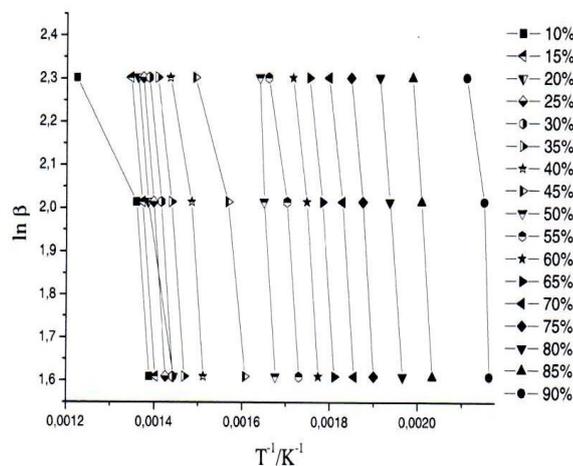


Fig. 3. Ozawa-Flynn-Wall isoconversion method applied to the thermal processing TG data of RPW in open pans within 10–90% of conversion.

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

Table 1
Kinetic Parameters of RPW with heating rate of 5 °C/min (A), 7.5 °C/min (B) e 10 °C/min (C) in air atmosphere.

Conversion degree (α)	E_a (kJ/mol)	A (s^{-1})	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol)
10%	29.49	3.80E+00	23.37	207.03	-249.52
15%	101.33	1.98E+06	95.27	198.08	-141.03
20%	67.73	5.86E+03	61.73	197.70	-188.37
25%	110.67	1.47E+07	104.73	192.92	-123.24
30%	104.51	6.30E+06	98.64	138.59	-56.52
35%	92.17	9.10E+05	86.39	112.16	-37.06
40%	71.77	3.28E+04	66.17	71.77	-8.31
45%	47.83	5.44E+02	42.53	104.89	-97.69
50%	147.25	1.11E+12	142.21	159.51	-28.53
55%	79.31	1.46E+06	74.42	157.38	-141.14
60%	96.35	1.03E+08	91.60	151.85	-105.23
65%	97.16	1.95E+08	92.50	148.47	-99.76
70%	96.93	3.30E+08	92.38	144.46	-95.17
75%	108.48	9.04E+09	104.04	140.03	-67.44
80%	107.99	1.90E+10	103.69	136.24	-62.98
85%	123.88	2.80E+12	119.74	129.30	-19.20
90%	97.04	2.01E+10	93.17	105.49	-26.49

vated complex is favored, because the potential energy barrier is low (Vlaev et al., 2007).

The enthalpy variation of RPW was between 23.37 kJ/mol and 142.21 kJ/mol and it was already determined that rice bran have 111.03 kJ/mol of ΔH , rice straw have 162.23 kJ/mol and chicken manure presents 165.45 kJ/mol (Xu and Chen, 2013).

3.3. Thermodynamic parameters

The Table 1 shows the kinetic parameters at the point of maximum conversion. The pre-exponential factor values for solid phase reactions are expected to be in range 10^6 and 10^7 and are directly related with material structure while the reactivity of samples is determined by the activation energy (Vlaev et al., 2007).

The value ranged from 10^4 to $10^{18} s^{-1}$ showed empirical first order pre-exponential factors. The parameter showed variations to conversion rates. This may be described to the complex composition of the samples and the complex reactions that occur during decomposition (Turmanova et al., 2008).

The low pre-exponential factors ($<10^9 s^{-1}$) may indicate mainly a surface reaction, but if the reactions are not dependent on surface area, the low factor may indicate a closed complex. The high factors indicate a simple complex ($\geq 10^9 s^{-1}$) (Turmanova et al., 2008). The values of A between 10^{10} and $10^{12} s^{-1}$ reveals the activated complex was probably restricted in rotation compared to the initial reagent (Xu and Chen, 2013).

The value of pre-exponential factor less than 10^4 shows lower activation energy values, in this case 29.49 kJ/mol and 67.73 kJ/mol and represents the degradation of hemicellulose which occurs in steps 1 and 2. These lower values in A and E_a indicate a faster and easier degradation effect of this biomass for the respective degrees of conversion (Santos et al., 2015a).

The values showed in this study presents all range above, showing that the biomass studied is complex, as well all the phases of degradation can occur during the reaction. The range of pre-exponential factor for RPW was from 3.80E+00 to 2.80E+12. Rice straw presents values of pre-exponential factor between 1.70E+07 and 9.35E+12, rice bran presents 1.00E+07 and 1.58E+10 and chicken manure presents values between 1.00E+07 and 1.27E+13 (Xu and Chen, 2013).

The lower value of the apparent activation energy and pre-exponential factors of thermal degradation of biomass was due to the significant amount of porous carbon. This porous carbon easily burns in oxidative atmosphere and facilitates the thermal degradation of the red pepper waste (Turmanova et al., 2008).

Changes of entropies showed in Table 1 had negative values, indicating that the degree of disorder of products formed through bond dissociations was lower than that of initial reactants. The ΔS from RPW varied from -8.31 J/mol to -249.52 J/mol and showed higher values than rice straw and rice bran, -4.13 J/mol and -62.14 J/mol, respectively.

Low activation entropy meant that the material has just passed through some kind of physical or chemical aging process, bringing it to a state near its own thermodynamic equilibrium. In this situation, the material shows little reactivity, increasing the time taken to form the activated complex. On the other hand, when high activation entropy values are observed, the material is far from its own thermodynamic equilibrium. In this case, the reactivity is high and the system can react faster to produce the activated complex, which resulted in the short reaction times observed (Turmanova et al., 2008).

The changes of the Gibbs free energy showed the total energy increase of the system at the approach of the reagents and the formation of the activated complex (Kim et al., 2010; Sheng et al., 2014; Turmanova et al., 2008). The Gibbs free energy varied from 71.77 kJ/mol and 207.03 kJ/mol from RPW. The same parameters showed to rice straw 164.59 kJ/mol, rice bran 167.17 kJ/mol and chicken manure 175.29 kJ/mol (Xu and Chen, 2013).

The biomass calorific value estimated was 19.5 MJ/kg and this value is very similar with calorific values calculated for wood, 19.1 MJ/kg, Lignite chars 20.8 MJ/kg, coal 28.2 MJ/kg, Palm olive kernel 20.4 MJ/kg, Forest residue 21.7 MJ/kg and Cotton residue 18.3 MJ/kg, according (Kastanaki and Vamvuka, 2006).

4. Conclusions

The potential use of red pepper waste as solid biofuel was appropriated and this product could be used in the industrial processes, favoring an agro-industry based competitive world economy. It was found that the presence of oxygen increased the value of the apparent E_a and decreased the peak temperature and the activation energies calculated from the TG had the highest values in the order of 147.25 kJ/mol. The variation of apparent E_a represent a multi-step kinetics on the degradation process. The A shows a first order reaction varying from $3.28E+04 s^{-1}$ to $2.80E+12 s^{-1}$. The ΔS varied from -8.31 J/mol to -249.52 J/mol showed that the biomass has a high degree of arrangement and had physical and/or chemical process. The energy content of biomass was 19.5 MJ/kg. The OFW model is in good accordance with the exper-

Tratamento de Efluentes e Reaproveitamento de Resíduos: ênfase em Lodo de Esgoto e Biomassa Vegetal

A.A.D. Maia, L.C. de Moraes / *Bioresource Technology* 204 (2016) 157–163

163

imental data and satisfactorily described the complexity of degradation process.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support provided by Brazilian Research Agencies: FAPESP, CNPq and CAPES.

References

- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., Laborie, M., 2013. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 101, 177–184.
- Ceylan, S., Kazan, D., 2015. Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp. *Bioresource Technol.* 187, 1–5.
- Ceylan, S., Topçu, Y., 2014. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technol.* 156, 182–188.
- Conesa, J.A., Uruñeña, A., Diez, D., 2014. Corn stover thermal decomposition in pyrolytic and oxidant atmosphere. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 106, 132–137.
- Couhert, C., Commandre, J., Salvador, S., 2009. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? *Fuel* 88, 408–417.
- Damartzis, T., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabanitoutou, A., 2011. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technol.* 102, 6230–6238.
- di Blasi, C., 2009. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Prog. Energy Combust. Sci.* 35, 121–140.
- Dweck, J., 2008. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 92, 129–135.
- Font, R., Fullana, A., Conesa, J., 2005. Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74, 429–438.
- Food and Agriculture Organization. Food wastage footprint: impacts on natural resources. Available in: <<http://www.fao.org/docrep/018/i3347e/i3347e.pdf>>. Accessed in October, 2015.
- Freibauer, A., Mathijs, E., Brunori, G., Damianova, Z., Faroult, E., Gomis, J., Girona, O. L., Treyer, S., 2011. Sustainable food consumption and production in a resource-constrained world. 3. ed. Belgium: [s.n.].
- García, C.C., 2011. Fruit characteristics, seed production and pollen tube growth in the wild chili pepper *Capsicum flexuosum*. *Flora* 206, 334–340.
- Gašparovič, L., 2012. Calculation of kinetic parameters of the thermal decomposition of wood by distributed activation energy model (DAEM). *Chem. Biochem. Eng. Q.* 26, 45–53.
- Heydari, M., Rahman, M., Gupta, R., 2015. Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal. *Int. J. Chem. Eng.* 2015, 9.
- Kastanaki, E., Vamvuka, D., 2006. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal – biomass char blends. *Fuel* 85, 1186–1193.
- Kim, Y.S., Kim, Y.S., Kim, S.H., 2010. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5313–5317.
- Lee, H.V., Hamid, S.B.A., Zain, S.K., 2014. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *Sci. World J.* 2014, 20.
- Leroy, V., Cancellieri, D., Leoni, E., Rossi, J.L., 2010. Kinetic study of forest fuels by TGA: model-free kinetic approach for the prediction of phenomena. *Thermochim. Acta* 497, 1–6.
- Lian, F., Sun, B., Song, Z., Zhu, L., Qi, X., Xing, B., 2014. Physicochemical properties of herb-residue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole. *Chem. Eng. J.* 248, 128–134.
- Manikandan, G., Jayabharathi, J., Rajarajan, G., Thanikachalam, V., 2012. Kinetics and vaporization of anil in nitrogen atmosphere – non-isothermal condition. *J. King Saud Univ. Sci.* 24, 265–270.
- Manyà, J.J., Arauzo, J., 2008. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. *Chem. Eng. J.* 139, 549–561.
- Markovska, I.G., Bogdanov, B., Nedelchev, N.M., Gurova, K.M., Zagorcheva, M.H., Lyubchev, L.A., 2010. Study on the thermochemical and kinetic characteristics of alkali treated rice husk. *J. Chinese Chem. Soc.* 57, 411–416.
- Milagres, R.C.R.M., 2014. Effect of gamma radiation from 60 Co in the conservation and quality of pepper fresh and pulp. *J. Chem. Inf. Model.* 53, 121.
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S., Sommariva, S., 2008. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy Fuel* 22, 4292–4300.
- Salla, J.M., Moranco, J.M., Cadenato, A., Ramis, X., 2003. Non-isothermal degradation of a thermoset powder coating in inert and oxidant atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim.* 72, 719–728.
- Santos, C.M., Dweck, J., Viotto, R.S., Rosa, A.H., Moraes, L.C., 2015a. Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. *Bioresource Technol.* 196, 469–479.
- Santos, R.M., Santos, A.O., Sussuchi, E.M., Nascimento, J.S., Lima, A.S., Freitas, L.S., 2015b. Pyrolysis of mangaba seed: production and characterization of bio-oil. *Bioresource Technol.* 196, 43–48.
- Sasmal, S., Goud, V.V., Mohanty, Y.K., 2013. Determination of salutary parameters to facilitate bio-energy production from three uncommon biomasses using thermogravimetric analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 111, 1649–1655.
- Sheng, J., Ji, D., Yu, F., Cui, L., Zeng, Q., Ai, N., Ji, J., 2014. Influence of chemical treatment on rice straw pyrolysis by TG-FTIR. *IERI Procedia* 8, 30–34.
- Šimon, P., 2004. Isoconversional methods: fundamentals, meaning and application. *J. Therm. Anal. Calorim.* 76, 123–132.
- Turmanova, S.C., Genieva, S.D., Dimitrova, A.S., Vlaev, L.T., 2008. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites. *Express Polym. Lett.* 2, 133–146.
- Vlaev, L.T., Georgieva, V.G., Genieva, S.D., 2007. Products and kinetics of nonisothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds. *J. Therm. Anal. Calorim.* 88, 805–812.
- Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N., 2006. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 1515–1532.
- Xu, Y., Chen, B., 2013. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technol.* 146, 485–493.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H., Liang, D.T., 2006. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy Fuel* 20, 388–393.