

Francisco Raimundo da Silva

Avaliação da eficiência de blendas de biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água (ETA) na adsorção de soluções de azul de metileno

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de Química Analítica.

Universidade do Estado de São Paulo - UNESP

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

Araraquara

02 de Março de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

S586a Silva, Francisco Raimundo da
Avaliação da eficiência de blendas de biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água (ETA) na adsorção de soluções de azul de metileno / Francisco Raimundo da Silva. – Araraquara : [s.n.], 2018
107 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Clóvis Augusto Ribeiro

1. Biocarvão. 2. Lodo. 3. Biomassa. 4. Pirólise.
5. Adsorção. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Avaliação da eficiência de blendas de biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água (ETA) na adsorção de soluções de azul de metileno"

AUTOR: FRANCISCO RAIMUNDO DA SILVA

ORIENTADOR: CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ARNALDO SARTI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. JOSÉ FERNANDO DE ANDRADE
Departamento de Química Analítica / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Araraquara, 02 de março de 2018

DADOS CURICULARES

Francisco Raimundo da Silva

1. Dados Pessoais

Nascimento: 17/02/1981

Estado Civil: Solteiro

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Pontal-SP

2. Formação Acadêmica

2015 a 2018: Mestrado em Química / Química Analítica (Análise Térmica)
Instituto de Química / UNESP Araraquara-SP.

2001 a 2005: Graduação - Bacharelado e Licenciatura em Química
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP
Ribeirão Preto

3. Participação em Congressos durante o Mestrado

Evento: “V Fórum de Recursos Hídricos”

Local: São Paulo/SP

Período: 20 de Março de 2017

Evento: “Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis”

Local: Loano/Itália

Período: 24 a 27 de Setembro de 2017

Trabalho apresentado em pôster: Silva, F. R.; Nozela, W. C.; Dias, D. S. ; Almeida, S.; Crespi, M. S.; Ribeiro, C. A.; Evaluation of the efficiency of biochar blends with WTP sludge in adsorption of methylene blue solutions.

Evento: “Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis”

Local: Loano/Itália

Período: 24 a 27 de Setembro de 2017

Trabalho apresentado em pôster: Almeida, S; Crespi, M.S; Nozela, W. C.; Dias, D. S.; Silva, F. R; Ribeiro, C. A.; Marchi, M. R. R.; Food Waste: Energy Source.

Evento: “Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis”

Local: Loano/Itália

Período: 24 a 27 de Setembro de 2017

Trabalho apresentado em comunicação oral: Nozela, W. C.; Nozela, C. F. V.; Silva, F. R.; Dias, D. S.; Almeida, S; Crespi, M. S.; Renewable energy obtained applying torrefaction in pellets of sewage sludge and urban pruning blend.

Evento: “7º Congresso Brasileiro de Carbono (Carbono 2017) ”

Local: Campos do Jordão/SP

Período: 24 a 27 de Outubro de 2017

4. Trabalhos publicados ou submetidos

Título: Viability of energy application from waste generated, after of process of dewatering and thermal drying in Wastewater treatment plant (WWTP).

Autores: Weverton Campos Nozela, Carlos Eduardo Mendes Braz, Francisco Raimundo da Silva, Lílian Danielle de Moura Torquato, Marisa Spirandeli Crespi, Sonia Almeida.

Periódico: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Data da submissão: 26/12/2016

Situação: em avaliação

Título: Renewable energy of solid waste blends applying torrefaction

Autores: Weverton Campos Nozela; Carina de Freitas Velloso Nozela; Francisco Raimundo da Silva; Diógenes dos Santos Dias; Sonia Almeida; Marisa Spirandeli Crespi

Periódico: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Data da submissão: 15/12/2017

Situação: em avaliação

Título: Food Waste: Energy Source

Autores: Sonia de Almeida; Marisa Spirandeli Crespi; Diógenes Souza Dias; Lilian D. M. Torquato; Clóvis Augusto Ribeiro; Mary R. R. Marchi; Weverton Campos Nozela; Francisco Raimundo Silva

Periódico: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Data da submissão: 15/12/2017

Situação: em avaliação

5. Experiência Profissional

2006 a 2008: Analista de Controle de Qualidade

Empresa: Cia. Albertina Mercantil e Industrial

Cidade: Sertãozinho/SP.

2009 :Químico

Empresa: Departamento Autônomo de Água e Esgotos

Cidade: Araraquara/SP.

2011 :Responsável Técnico

Empresa: Departamento Autônomo de Água e Esgotos

Cidade: Araraquara/SP.

*Este trabalho é dedicado àqueles que amam
e cuidam da terra que o SENHOR nos deu.*

Agradecimentos

Agradeço ao querido Professor Clóvis, pela orientação, amizade, ensinamentos, por me transmitir tranquilidade em todos os momentos e por sua costumeira atenção e paciência.

ao meu pai, Antônio Raimundo da Silva, que sempre foi um exemplo de força e perseverança; minha mãe, Maria José da Silva, que quando em vida, foi sempre uma mãe presente, norteando meu caráter

aos meus irmãos e irmãs, em quem me espelhei e os quais me ensinaram a viver em sociedade, respeitando as diferenças.

à minha amada, Celisa, pelo amor, carinho, apoio, compreensão e companheirismo.

aos queridos amigos e amigas, que me incentivaram a abraçar este projeto, mesmo em meio as dificuldades enfrentadas, conciliando-o com o trabalho, outros interesses e obrigações.

ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos, de Araraquara, por me fornecer além do meu trabalho, esta oportunidade de aprimoramento, bem como as amostras, permitindo o desenvolvimento deste projeto.

*à Professora Marisa pelas contribuições, conselhos e amizade.
à Professora Raquel Fernandes Pupo*

*Nogueira pelas medições UV-Vis em seu
laboratório de processos oxidativos
avançados*

*Ao Diógenes, Sônia, Lílian, Weverton e
Jovan, pelo apoio e auxílio, os quais
sempre estiveram presentes, desde o
início da pesquisa, sem os quais não
teria sido possível a conclusão deste
projeto.*

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da
mente, a fim de distinguir qual é a
vontade de Deus: o que é bom, o que
Lhe é agradável, o que é perfeito”.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

*“By failing to prepare,
you are preparing to fail”.
(Benjamin Franklin)*

Resumo

O Brasil é um país rico em diversas biomassas, como resíduo de cana de açúcar, bagaço de laranja, entre outros. Uma fonte de biomassa são os resíduos de poda de árvores, o qual toda cidade possui. Para garantir a saúde pública, o tratamento de água para o abastecimento de uma cidade é fundamental. Nas ETAs, estações de tratamento de água, o processo de tratamento gera um resíduo, o lodo, cuja destinação é precária e muitas vezes inadequada. De acordo com a Lei Federal Brasileira Nº 12.305/2010, Política Nacional de Resíduos Sólidos, deve haver aproveitamento de resíduos de forma economicamente viável e ambientalmente correta dos resíduos sólidos e disposição apropriada quando não possível tal aproveitamento. Assim, o objetivo deste trabalho foi produzir um biocarvão da união destes dois resíduos, de forma a propor possível substituição do carvão antracitoso, utilizados nas ETAs. Desta forma foram coletadas amostras de serragem de poda de árvores e lodo de ETA. Estes materiais foram combinados (blendas) nas proporções 10 % a 80 % em massa de lodo (LD) por massa de poda (BM) e submetidos à pirólise sob baixa temperatura (torrefação)(260 °C). Todas as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica e através da estabilidade térmica em meio aquoso, e peletização, o biocarvão BB20 (20% de LD e 80% de BM) apresentou os melhores resultados e foi selecionado dentre as misturas. Foram efetuadas caracterizações por AI, FTIR, densidade, MEV, EDS, análise elementar, isotermas de adsorção de nitrogênio, porosidade por intrusão de mercúrio e ensaios de adsorção com azul de metileno. A densidade foi de $0,3 \text{ g cm}^{-3}$, umidade (5,7 %), voláteis (48,6 %), carbono fixo (35,9 %) e teor de cinzas (9,8 %) por AI, melhor resultado de estabilidade térmica (190 °C) das blendas, condutividade ($490 \mu\text{S}$), Fe (34,1 %), Al (13,1 %) e Si (6,2 %) por EDS, caráter mesoporoso e área de superfície BET ($0,7942 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) por isoterma de adsorção de nitrogênio e intrusão de mercúrio e ponto de carga zero (pH 6,75). O biocarvão obtido BB20 foi avaliado por ensaios de adsorção e comparado à amostras de carvão antracitoso (CANT) e carvão ativado comercial da Carbomafra (CM), utilizando quantificação de azul de metileno por espectrofotometria UV-Vis, apresentando eficiência de adsorção máxima de $29,4 \text{ mg g}^{-1}$ e eficiência de remoção máxima de 73,5 %, desempenho bem acima ao apresentado pelo carvão antracitoso, CANT, e apresentou faixa de pH estendida em relação a BBM, que é o biocarvão de BM, demonstrando a vantagem de adicionar lodo à biomassa na produção de adsorventes.

Palavras-chaves: biocarvão, lodo, biomassa, pirólise, adsorção.

Abstract

Brazil is a country rich in several biomasses, such as sugarcane residue, orange bagasse, among others. A source of biomass is pruning waste of trees, which every city has. To ensure public health, the water treatment for supplying a city is crucial. In the WTPs, water treatment plants, the treatment process generates a residue, the sludge, whose destination is precarious and often inadequate. According to the Brazilian Federal law number 2010/12.305, National Solid Waste Policy, should use of waste in an economically viable and environmentally sound way of solid waste and appropriate disposal where such use is not possible. Thus, the objective of this work was to produce a biochar of the union of these two residues, in order to propose possible substitution of the anthracite coal, used in the WTPs. In this way, samples of sawing of trees pruning and WTP sludge was collected. These materials were combined (blends) in the proportions 10% to 80% by mass of sludge (LD) per mass of pruning sawdust (BM) and subjected to pyrolysis at low temperature (torrefaction) (260 °C). All samples were submitted to thermogravimetric analysis and thermal stability in aqueous medium, and pelletizing, BB20 (20% of LD and 80% BM) showed the best results and was selected of the blends. Characterizations were performed by AI, FTIR, density, SEM, EDS, elemental analysis, nitrogen adsorption isotherms, porosity by mercury intrusion and adsorption tests with methylene blue. The density was of 0.3 g cm^{-3} , moisture (5.7 %), volatile (48.6 %), fixed carbon (35.9 %) and ash content (9.8 % by AI, better thermal stability result (190 °C) of the blends, conductivity ($490 \mu\text{S}$), Fe (34.1 %), Al (13.1 %) and Si (6.2 %) by EDS, mesoporous character and BET surface area ($0.7942 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) by nitrogen adsorption isotherm and mercury intrusion and zero charge point (pH 6.75). The BB20 biochar obtained was evaluated by adsorption tests and compared to samples of anthracite coal (CANT) and commercial activated charcoal from Carbomafra (CM), using methylene blue quantification by spectrophotometry UV-Vis, exhibiting maximum adsorption efficiency of 29.4 mg g^{-1} and maximum removal efficiency of 73.5 %, performance well above presented by the anthracite coal, CANT, and presented an extended pH range in relation to BBM, which is BM biochar, demonstrating the advantage of adding sludge biomass in the production of adsorbents.

Key-words: biochar, sludge, biomass, pyrolysis, adsorption.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Formas típicas de isotermas N ₂ exibidas por material microporoso (Tipo I, painel esquerdo), material não poroso e macroporoso (Tipo II, painel central) e material mesoporoso (Tipo IV, painel direito). . .	35
Figura 2 – Exemplos de ângulos de contato para fluidos com diferentes graus de molhabilidade.	38
Figura 3 – Esquema de um tratamento de água.	39
Figura 4 – Tratamento de Água do Município de Araraquara.	41
Figura 5 – Tratamento de resíduos sólidos do município de Araraquara.	42
Figura 6 – Estrutura molecular do azul de metileno.	43
Figura 7 – Sistema de beneficiamento de poda urbana do município de Araraquara.	45
Figura 8 – (a) poda bruta triturada, (b) moedor de facas rural, (c) serragem de poda.	46
Figura 9 – Moedor criogênico Spex Certiprep 6800 Freezer/Mill.	47
Figura 10 – (a) Localização do tanque de lodo, (b) Tanque de lodo, (c) Ponto de coleta (d) Coleta.	47
Figura 11 – Curvas TG da BM, BBM, BB10-BB80 em atmosfera de ar a 20 °C min ⁻¹	58
Figura 12 – Análise imediata de BBM, BB10-BB50 usando método termogravimétrico.	60
Figura 13 – Análise imediata de BM, B10-B50 usando método termo gravimétrico.	62
Figura 14 – Imagens de MEV obtidas da amostra LDS, com resolução de 50X, 1500X e 5000X respectivamente.	64
Figura 15 – Composição de metais na superfície de LDS por EDS.	65
Figura 16 – Imagens de MEV obtidas da amostra BBM, com resolução de 50X, 1500X e 5000X respectivamente.	65
Figura 17 – Composição de metais na superfície de BBM por EDS.	66
Figura 18 – Imagens de MEV obtidas da amostra BB20, com resolução de 50X, 1500X e 5000X respectivamente.	66
Figura 19 – Composição de metais na superfície de BB20 por EDS.	67
Figura 20 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do lodo de decantação seco, biomassa moída, biocarvão da biomassa e suas blendas.	69
Figura 21 – Isoterma de Sorção/Dessorção de nitrogênio - BBM.	72
Figura 22 – Isoterma de sorção/dessorção de nitrogênio - BB20.	73
Figura 23 – Isoterma de sorção/dessorção de nitrogênio - CM.	74
Figura 24 – Volume cumulativo.	75

Figura 25 – Distribuição de porosidade.	76
Figura 26 – Teste dos 11 pontos para os biocarvões BBM e BB20.	77
Figura 27 – Espectro de absorção UV-Vis de solução padrão aquosa de azul de metileno 40 mg L^{-1}	84
Figura 28 – Espectro de absorção UV-Vis de solução padrão aquosa de azul de metileno 40 mg L^{-1} após adsorção em carvão CANT.	85
Figura 29 – Comparativo da adsorção solução de azul de metileno 40 mg L^{-1} nos biocarvões BBM, BB20 e CM antes (NLV) e após (LV) a lavagem com água deionizada.	86
Figura 30 – Espectro de absorção UV-VIS das soluções em branco (antes de qualquer contato com o biocarvão) de azul de metileno 40 mg L^{-1} em diferentes pHs iniciais antes dos ensaios de adsorção.	87
Figura 31 – Espectro de absorção UV-Vis da solução de azul de metileno 40 mg L^{-1} na faixa de pH de 2,00 a 12,00 após adsorção em BBM.	88
Figura 32 – Espectro de absorção UV-Vis da solução de azul de metileno 40 mg L^{-1} na faixa de pH de 2,00 a 12,00 após adsorção em BB20.	89

Lista de tabelas

Tabela 1 – Principais parâmetros de funcionamento para os processos de pirólise.	25
Tabela 2 – Tipos de poros e função.	32
Tabela 3 – Espécies e comprimentos de onda do azul de metileno em soluções aquosas.	43
Tabela 4 – Composição elementar dos materiais BBM e BB20 por CHNS. . . .	57
Tabela 5 – Intervalos de temperaturas °C, variação de massa Δm , %, perda total de massa Δm , %, para as amostras de LD, LDS, BBM e BB10-BB80.	59
Tabela 6 – Percentagem de umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas obtidos pela análise imediata, usando método termogravimétrico para amostras BBM e BB10-BB50.	61
Tabela 7 – Percentagem de umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas obtidos pela análise imediata, usando método termogravimétrico para amostras BM e B10-B50.	63
Tabela 8 – Teor de elementos na superfície das amostras LDS, LDS^1 , BBM e BB20, por EDS.	67
Tabela 9 – Possíveis grupos funcionais e substâncias presentes nas amostras.	70
Tabela 10 – Características da estrutura porosa das amostras BBM, BB20, CANT, CM.	74
Tabela 11 – Ponto de carga zero (PCZ) dos biocarvões BB20 e BBM na faixa de pH 2,0 a 12,0.	77
Tabela 12 – pH e condutividade elétrica dos <i>pellets</i> dos biocarvões BB10, BB20, BB30 e BB40 em água deionizada.	78
Tabela 13 – Densidade aparente dos <i>pellets</i> dos biocarvões BM, BBM, BB10 e BB20.	79
Tabela 14 – Densidade aparente dos biocarvões de BBM, BB10, BB20 e BB30.	79
Tabela 15 – Capacidade de adsorção e eficiência de remoção dos biocarvões BBM, BB20, carvão antracitoso AC e o carvão ativado comercial CM.	81
Tabela 16 – Adsorção de azul de metileno após 24 horas em biocarvão BB20 sem lavagem prévia.	82
Tabela 17 – Adsorção de azul de metileno após 24 horas em biocarvão BB20 e lavagem.	82
Tabela 18 – Adsorção de azul de metileno após 24 horas em carvão antracitoso e lavagem.	83
Tabela 19 – ER% em diferentes condições de pH e tempo para BB20.	90
Tabela 20 – ER% em diferentes condições de pH e tempo para BBM.	90
Tabela 21 – q_e mg g ⁻¹ em diferentes condições de pH e tempo para BB20	91

Tabela 22 – q_e mg g ⁻¹ em diferentes condições de pH e tempo para BBM	91
Tabela 23 – Parâmetros cinéticos de ajuste de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para BB20	93
Tabela 24 – Parametros de modelagem de Langmuir e Freundlich para adsorção de MB por BB20	94

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI	Análise imediata
BM	Biomassa
B10	Blenda de biomassa e 10% de LD
B20	Blenda de biomassa e 20% de LD
B30	Blenda de biomassa e 30% de LD
B40	Blenda de biomassa e 40% de LD
B50	Blenda de biomassa e 50% de LD
B60	Blenda de biomassa e 60% de LD
B70	Blenda de biomassa e 70% de LD
B80	Blenda de biomassa e 80% de LD
BBM	Biocarvão de biomassa
BB10	Biocarvão de B10
BB20	Biocarvão de B20
BB30	Biocarvão de B30
BB40	Biocarvão de B40
BB50	Biocarvão de B50
BB60	Biocarvão de B60
BB70	Biocarvão de B70
BB80	Biocarvão de B80
CANT	Carvão antracitoso
CHNS	Análise elementar
CM	Carvão ativado Carbo Mafra

DAAE	Departamento Autônomo de Água e Esgotos
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy - sigla em inglês para Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
LD	Lodo de ETA desaguado
LDS	Lodo de ETA seco
MB	Azul de metileno
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MICP	Mercury intrusion capillary pressure - sigla em inglês para Pressão capilar de intrusão com mercúrio
PCZ	Ponto de carga zero
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
TG	Termogravimetria

Lista de símbolos

Λ	Lambda
Δ	Delta
t	tonelada
L	Litro
min	Minuto(s)
T	$^{\circ}C$
h	Hora
mg	Miligrama
mL	Mililitro
$mg L^{-1}$	Miligrama por Litro
K	Kelvin
$^{\circ}C$	Graus centígrados
nm	Nanômetros
$^{\circ}C min^{-1}$	Taxa de aquecimento
$mL min^{-1}$	Vazão gasosa
μm	Micrômetro
p/p	Massa por massa
Å	Angstron
R^2	Coeficiente de determinação
S_{BET}	Área de superfície BET: medida da área de superfície de um sólido poroso por adsorção de um gás inerte (normalmente N_2) e calculado segundo a teoria de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, que relacionaram o volume de gás adsorvido v em função da pressão relativa p/p_0

Sumário

1	INTRODUÇÃO	22
	Introdução	22
1.1	Desenvolvimento da humanidade	22
1.2	Pressão sobre o meio ambiente	23
1.3	Política Nacional dos Resíduos Sólidos - PNRS	24
1.4	Pirólise	24
1.5	Torrefação	28
1.6	Carvão ativado	28
1.7	Aplicação de carvões ativados na remoção de íons metálicos e matéria orgânica	33
1.8	Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio - Determinação de área superficial específica	34
1.9	Porosidade por pressão capilar de intrusão com mercúrio - MICP	36
1.10	Lodo de tratamento de água	38
1.11	Contexto econômico	40
1.12	Azul de metileno	42
2	OBJETIVOS	44
	Objetivos	44
2.1	Geral	44
2.2	Específicos	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
	Materiais e Métodos	45
3.1	Preparo do biocarvão de blenda	45
3.1.1	Amostras de biomassa: coleta e preparação	45
3.1.1.1	Poda urbana	45
3.1.1.2	Lodo de ETA	47
3.1.1.3	Preparo de biocarvões e blendas	48
3.2	Caracterização dos biocarvões das blendas	48
3.2.1	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	48
3.2.1.1	Estabilidade Térmica	48
3.2.1.2	Análise Imediata	49
3.2.2	Estabilidade em meio aquoso	49

3.2.3	Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio - Determinação de área superficial específica	49
3.2.4	Porosidade por intrusão de mercúrio em capilar - MICP	50
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS)	50
3.2.6	Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	50
3.2.7	Densidade aparente	50
3.2.8	Densidade aparente (<i>Pellet</i>)	51
3.2.9	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho FTIR	51
3.2.10	Condutividade elétrica e pH	51
3.2.11	pH	51
3.2.12	Análise elementar CHNS	51
3.3	Avaliação da adsorção do azul de metileno	52
3.3.1	Ensaio de equilíbrio em lotes	52
3.3.1.1	Influência do pH na adsorção	53
3.3.1.2	Determinação de espectro UV-Vis	53
3.3.1.3	Determinação do modelo cinético	54
3.3.1.4	Isothermas de Langmuir e Freundlich	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
	Resultados e Discussão	56
4.1	Preparo do biocarvão de blenda	56
4.2	Estabilidade de <i>pellets</i> em meio aquoso	56
4.3	Análise elementar CHNS	56
4.4	Caracterização dos biocarvões e dos lodos de decantação úmido (LD) e seco (LDS)	57
4.5	Avaliação de estabilidade térmica	57
4.5.1	Análise Imediata	60
4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS)	63
4.7	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho FTIR	68
4.8	Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio - determinação de área superficial específica	71
4.9	Porosidade por intrusão de mercúrio em capilar - MICP	75
4.10	Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	76
4.11	pH e condutividade	78
4.12	Densidade aparente	78
4.13	Avaliação da adsorção	80
5	CONCLUSÕES	95
	Conclusões	95

6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	97
	Sugestão Para Trabalhos Futuros	97
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

1.1 Desenvolvimento da humanidade

Desde que a história passou a ser registrada, o homem vivia de forma simples, em família ou em pequenos grupos familiares, do que a terra lhes proporcionava, caçando, pescando e colhendo do fruto da terra. Este modo primitivo de viver o forçava a se estabelecer em outros territórios, uma vez que os recursos que consumia tornavam-se escassos (CAVALCANTI, 1994).

Em um certo momento percebeu que poderia plantar, domesticar animais, uns para seu auxílio, outros para lhe servir de alimento. Aprendeu a armazenar o que produzia com as colheitas, e deste modo, os pequenos grupos passaram de pequenos vilarejos a povoados, e estes por sua vez a cidades. Uma infraestrutura complexa passou a ser necessária para sustentar a fixação desta sociedade emergente nas cidades, como redes de água, de esgoto, disposição do lixo, bem como o aperfeiçoamento da agricultura.

Da vida simples nas primeiras cidades surgiu a necessidade de observação, administração e de entender e controlar o meio ambiente. A construção de moradias, que eram feitas de forma rudimentar, passou a ser sistematizada. A história, que antes era transmitida oralmente, passou a ser escrita. Estavam, neste ponto, lançados os primeiros rudimentos do que seria o mundo que conhecemos hoje (ALVES, 2007).

Conforme a população crescia, foi necessário que os métodos de produção evoluíssem conjuntamente, a fim de favorecer a vida nas cidades. Assim, o homem passou a dominar as técnicas de produção, e o que era feito artesanalmente, passou a ser feito em escala. Tudo isso, sustentado por uma ciência e conhecimento crescentes, desencadeados por uma humanidade já não apenas contentando em sobreviver, mas com anseio de consumir (CAVALCANTI, 1994).

Todas as necessidades da humanidade precisariam ser atendidas em quantidade, desde a produção de armamentos, a sistemas de deslocamento, como os primeiros carros de boi, de cavalos, as espadas, facas, foices, arados até as modernas ferrovias, automóveis, tratores, colhedoras, etc.

1.2 Pressão sobre o meio ambiente

Por milênios, as atividades humanas modificaram a geografia, o clima e o ambiente, sem no entanto haver preocupação com este último, a humanidade passou a experimentar as consequências das transformações que causara no planeta, desde a alteração no ciclo de chuvas e secas, até a temperatura global.

Nos idos dos anos 60 e 70, tiveram-se início as primeiras discussões acerca das consequências da atividade humana feita de forma irracional quanto ao meio ambiente e suas consequências para as gerações futuras (CAVALCANTI, 1994).

Sustentabilidade passou a ser a palavra de ordem, e o ser humano se depara com o dilema de reduzir os efeitos de sua existência para com o planeta e ainda assim continuar evoluindo.

O avanço da ciência trouxe conforto, melhora nas condições e expectativa de vida, manutenção da saúde, a possibilidade de viver em cidades sem o inconveniente do nomadismo, produção de alimentos e consumíveis em larga escala, facilidade de locomoção e proteção adequada à maioria das intempéries.

Com o advento das discussões climáticas e ambientais, as nações passaram a criar leis e tratados locais e conjuntos de forma a minimizar os efeitos da atividade humana, impondo limites, metas, responsabilidades e fomentando desafios à redução da poluição.

Neste contexto, o Brasil criou o Política Nacional de Resíduos Sólidos, PNRS, que fomenta o reaproveitamento de tais resíduos, de acordo com suas peculiaridades e propôs o descarte daqueles que apresentam nenhuma utilidade (rejeitos) (BRASIL, 2010).

Nos últimos anos, um especial foco tem sido dado ao reaproveitamento energético do lodo de esgoto, bem como seu uso na agricultura e na produção de biocarvões. (GASCÓ; PAZ-FERREIRO; MÉNDEZ, 2012) propuseram o uso do biocarvão de lodo de esgoto no melhoramento do solo de uma região rural da cidade de Madrid, na Espanha, (DIAS et al., 2017) demonstraram um biocarvão oriundo da fibra da bananeira para melhoramento do solo, (TORQUATO et al., 2016) e (NOZELA, 2014) demonstraram o potencial gerador de energia térmica e gases combustíveis como H₂ e CH₄ através do tratamento térmico da biomassa do lodo de esgoto e do uso de reatores aeróbicos e anaeróbicos, (CHENG et al., 2013) obtiveram sucesso na adsorção de azul de metileno em carvão ativado, preparado a partir da copirólise do lodo de esgoto e serragem de pinus.

1.3 Política Nacional dos Resíduos Sólidos - PNRS

O descarte e alocação apropriada de resíduos sólidos exigem um alto custo devido à logística e à disposição em aterros, além de causar problemas ambientais. Nesse cenário, a Lei Federal Brasileira Nº 12.305/2010 estabeleceu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), que estabelece e incentiva a reutilização ou recuperação sustentável de resíduos quando possível. Muitos desses resíduos, a saber, fibra de côco (KADIRVELU et al., 2003), cascas de café (OLIVEIRA et al., 2009), serragem de pinheiro (LIU; HAN, 2015), comumente referido como biomassa lenhosa (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011) e lodo de esgoto como biomassa não lenhosa (BRIDGWATER, 2012), foram apontados para uso na produção de energia (STELT et al., 2011), biocombustíveis, biocarvões (NOVOTNY et al., 2015), para uso na alteração do solo (GASCÓ; PAZ-FERREIRO; MÉNDEZ, 2012) e como absorventes (MUPA; RUTSITO; MUSEKIWA, 2016).

1.4 Pirólise

O Brasil é um país extremamente rico nas diversas formas de biomassa e, portanto, com excelente potencialidade de expansão neste segmento industrial. Grande parte da biomassa existente no Brasil, principalmente os resíduos, não é aproveitada de forma econômica viável, acredita-se que o emprego de processos tecnológicos que permitam a conversão da biomassa com retorno econômico, promovendo tanto o aproveitamento do seu potencial energético quanto de insumos, corresponde, em linhas gerais, à alternativa mais recomendável para o estabelecimento de uma base sustentável de desenvolvimento.

Para cada tipo de biomassa, a aplicação de tecnologias de conversão requer, na maioria das vezes, o desenvolvimento de um processo específico, que depende de sua natureza, forma e quantidade produzida (SILVA, 1993; SILVA; VASILICH, 1998; SILVA; VASILICH, 2004). Neste contexto, apresenta-se a tecnologia de pirólise, com suas avançadas técnicas, como instrumento de grande utilidade na proteção ambiental, uma vez que destaca a valorização econômica da biomassa. Seu entendimento é de grande importância para este estudo, pois este processo permite o desenvolvimento de carvões ativados a partir de um resíduo localmente de intenso impacto ambiental.

Quando o material é pirolisado, a maioria dos elementos não-carbonáceos é removida na forma de produtos gasosos e um produto carbonizado intermediário é obtido. Na realidade, todos os materiais orgânicos decompõem-se quando submetidos ao aquecimento. À temperatura acima de 200 °C, materiais lignocelulósicos degradam-se termicamente produzindo gases, líquidos e sólidos como produtos primários. Dependendo dos parâmetros reacionais, tais como velocidade de aquecimento, temperatura

final e tempo de residência, tamanho de partícula, teor de umidade, presença ou ausência de oxigênio, entre outros, estes produtos primários podem submeter-se a reações secundárias afetando quantitativamente os produtos finais (SILVA, 1993).

Baixas temperaturas e baixas velocidades de aquecimento aumentam a produção de carvão. Gases são predominantemente produzidos nas temperaturas acima de 600 °C e por longos tempos de residência, que promovem a sua formação pelo craqueamento do produto líquido. O rendimento dos produtos líquidos é otimizado nas temperaturas de aproximadamente 650 °C, com altas taxas de aquecimento e pequeno tempo de residência. Verifica-se então, a necessidade da fixação prévia das condições de operação no intuito de obter diferentes produtos.

A gama de parâmetros operacionais importantes para os processos de pirólise são apresentadas na Tabela 1 (DEMIRBAS; ARIN, 2002). A partir deste, pode-se ter uma classificação mais detalhada dos processos de pirólise.

Tabela 1 – Principais parâmetros de funcionamento para os processos de pirólise.

	Pirólise lenta	Pirólise rápida	Pirólise flash
Temperatura de pirólise (°C)	300-700	600-1000	800-1000
Taxa de aquecimento (°C s ⁻¹)	0,1-1	10-200	> 1000
Tamanho de partícula (mm)	5-50	<1	<0,2
Tempo de residência sólido (s)	300-550	0,5-10	<0,5

(a) Fonte: (DEMIRBAS; ARIN, 2002)

As variações das condições de reação do processo estão diretamente relacionadas às condições ótimas, que proporcionam altos rendimentos e eficácia operacional (BAHNG et al., 2009). Na pirólise rápida trabalha-se com taxas de aquecimento mais altas (10 °C s⁻¹ a 200 °C s⁻¹), e esse é considerado um processo mais eficiente do que o convencional para a produção de líquidos ou gases. O rendimento do produto líquido é maior, uma vez que as taxas de aquecimento rápidas permitem a conversão dos compostos de biomassa termicamente instáveis a um produto líquido antes da formação do coque. Tipicamente, os processos de pirólise rápida produzem de 60,0 -75,0% em peso de produtos líquidos, de 15,0% a 25,0% em peso de biocarvão, e 10,0 - 20,0% em peso de gases não condensáveis, % dependendo da matéria-prima utilizada (BRIDGWATER, 2003; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

A pirólise lenta ou convencional é um processo em que a taxa de aquecimento é mantida lenta (cerca de 0,1 °C s⁻¹ a 2,0 °C s⁻¹). Essa taxa de aquecimento lenta leva a

maiores rendimentos de biocarvão do que dos produtos líquidos e gasosos. A pirólise lenta tem sido utilizada há milhares de anos, principalmente para a produção de carvão vegetal (BAHNG et al., 2009).

No processo convencional, a biomassa é aquecida com ausência parcial ou total de oxigênio, em temperaturas ótimas entre 450 °C a 550 °C e o tempo de residência varia de 5 min a 30 min, para produção de biocarvão (LEHMANN, 2007). Nestas temperaturas, a biomassa sofre decomposição térmica de seus precursores orgânicos por processo exotérmico, liberando grandes quantidades de componentes voláteis e calor, produzindo uma matriz carbonácea com estrutura porosa rudimentar (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004), além de gás rico em hidrocarbonetos e bio-óleo.

Vários autores discutem a pirólise como um fenômeno que acontece por fases, sendo estas, caracterizadas por regiões bem distintas em grau de decomposição térmica e podem ser percebidas numa mesma peça de madeira sob aquecimento (GOLDSTEIN, 1982; OLIVEIRA, 1982).

Os materiais lignocelulósicos, são compostos, basicamente de carbono, oxigênio, nitrogênio e sais minerais. Os átomos de carbono e oxigênio ordenam-se de três maneiras distintas, formando os principais polímeros que compõem estes materiais, dando origem à formação da celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um carboidrato homopolimérico linear, constituído de moléculas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) que é uma hexose, ou açúcar de seis átomos de carbono. As hemiceluloses são heteropolímeros lineares, de cadeia relativamente curta, constituída também de moléculas hexoses, além de pentoses, ou açúcares de cinco átomos de carbono ($C_5H_{10}O_6$; $C_5H_8O_4$). Quanto à lignina, sua natureza é diversa, pois não se trata de um carboidrato polimérico linear, mas sim de um polímero tridimensional, constituído de moléculas de fenilpropano (DEMIRBAS, 2004).

Materiais lignocelulósicos, quando submetidos às condições de pirólise, comportam-se de forma muito aproximada a uma mistura de seus principais componentes: celulose, lignina e hemicelulose (OLIVEIRA, 1982). Isto justifica o fato de a pirólise de biomassa não ser ainda completamente entendida (ALÉN; KUOPPALA; OESCH, 1996; AMENCHEN; PAKDEL; ROY, 2001). A partir de 150 °C, inicia-se a fase A, quando se observa a presença de ácido fórmico, ácido acético, do glioxal e de gases efluentes constituídos de vapor d'água e traços de dióxido de carbono (KOLLMAN; COTÊ, 1988; GOLDSTEIN, 1982; LEVAN; WINANDY, 2007).

Entre 200 °C a 280 °C ocorre a fase B, na qual são produzidos gases semelhantes aos da fase A, havendo apenas uma moderação na quantidade de vapor d'água desprendido e a liberação de monóxido de carbono (GOLDSTEIN, 1982). As reações químicas são de natureza endotérmica e os gases produzidos não combustíveis (KOLLMAN; COTÊ, 1988). Numa segunda fase ocorre a quebra das hemiceluloses,

a despolimerização da celulose nas regiões não cristalinas e a ruptura da lignina em blocos complexos (BROWNE et al., 1958). Alguns estudos demonstram que compostos formados pela degradação da hemicelulose podem afetar a degradação térmica da lignina e da celulose (ALÉN; KUOPPALA; OESCH, 1996).

Após os 280 °C, inicia-se a fase C, quando ocorre a pirólise propriamente dita. As reações são exotérmicas e a decomposição térmica da madeira pode se manter apenas com a energia liberada da quebra das ligações das unidades básicas de celulose, hemiceluloses e lignina. A degradação térmica nesta etapa gera monóxido de carbono, metano, formaldeído, ácido fórmico, ácido acético, metanol e hidrogênio, que evoluem no sistema, diluídos com os produtos da pirólise das fases A e B. Também são gerados alcatrões que, nestas condições, são altamente inflamáveis. Os alcatrões, gerados na terceira fase, constituídos por produtos líquidos com alto ponto de ebulição, são levados para fora do corpo sólido pelos gases e vapores da pirólise. A massa sólida, resultante da pirólise, na fase C, é o que se denomina neste estudo de biocarvão. Os produtos volatilizados podem sofrer uma nova pirólise (pirólise secundária) e reagindo entre si, antes de deixarem o sistema (BROWNE et al., 1958) (KOLLMAN; COTÊ, 1988; WENZL, 1970).

Durante a pirólise, as hemiceluloses são os componentes menos estáveis à degradação térmica, devido à sua natureza amorfa. A sua degradação inicia-se em torno dos 250 °C, estando quase completa em torno dos 325 °C (OLIVEIRA, 1982). As hemiceluloses produzem mais gases não combustíveis e mais alcatrão do que a celulose. A maior parte do ácido acético produzido durante a pirólise é atribuída às hemiceluloses (BROWING, 1974) (SHAFIZADEH, 2012) (LEVAN; WINANDY, 2007).

Segundo (SHAFIZADEH, 2012), a celulose, principal componente químico da madeira, se decompõe a temperaturas entre 260 e 350 °C, sendo responsável pela produção da maior parte dos voláteis inflamáveis (MARTINS, 1980). Os produtos formados na pirólise inicial da celulose, a pirólise primária, sofrem uma pirólise secundária. Como por exemplo, tem-se a levoglucosana decompondo-se, em temperaturas acima de 270 °C, em água, formaldeído, ácido acético e fenóis (SHAFIZADEH, 2012). Sob atmosfera de nitrogênio a celulose produz cerca de 30% de carvão a 300 °C. Esse rendimento percentual, no entanto, decresce vigorosamente com o aumento da temperatura, e, a 600 °C, a % degradação da celulose é quase completa, deixando um resíduo em forma de carvão de somente 5% (SILVA, 1993).

A lignina contribui, predominantemente, para a formação de um resíduo sólido rico em carbono. Em virtude da sua estrutura altamente complexa, o mecanismo de reação de degradação térmica é pouco conhecido. A degradação da lignina pode ocorrer por fragmentação termolítica e por desidratação (BROWNE et al., 1958). Entre 150 °C e 300 °C ocorre a quebra das ligações éter e, próximo aos 300 °C, das ligações

aromáticas. A essa altura, as cadeias alifáticas destacam-se das cadeias aromáticas e, finalmente, rompem-se as ligações carbono-carbono às temperaturas compreendidas entre 370-400 °C (OBST, 1983) (LEVAN; WINANDY, 2007). Embora a degradação da lignina se inicie em temperaturas mais baixas do que as observadas no caso da holocelulose (hemicelulose somada a celulose), o processo ocorre de uma forma mais lenta e, por isso, tal constituinte é o principal responsável pela formação do material residual, representando cerca de 50% da sua própria massa inicial, a uma temperatura final de 450 °C (SHAFIZADEH, 2012).

Desta forma, na decomposição térmica da biomassa, os produtos sólidos formados compreendem diversos compostos de carbono. De acordo com a temperatura que a biomassa é submetida, os sólidos produzidos podem variar de levemente alterados a completamente carbonizados, de amorfos a cristalinos, de partículas coloidais a grandes, restando nenhuma ou pouca evidência do material de origem (KEILUWEIT et al., 2010).

1.5 Torrefação

A Torrefação é um processo de pirólise leve que permite a homogeneização e densificação de energia da biomassa, que geralmente ocorrem em atmosfera inerte e baixas temperaturas de 200 °C a 300 °C (WEN et al., 2014) em que a hemicelulose, a fração mais reativa da madeira, é decomposta (PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006). As reações de desidratação e descarboxilação causam perda de massa da madeira, enquanto que o menor valor de aquecimento da madeira é amplamente conservado. De fato, o princípio básico da torrefação é a remoção de oxigênio e o enriquecimento do carbono do produto final. A biomassa torrefada tem menor razão de O/C em relação à biomassa original (WEN et al., 2014). Além disso, a biomassa torrefada tem uma maior densidade de energia e moagem, o que melhora o desempenho da combustão.

Atividades experimentais para produção de biocarvão foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica (vinculado ao Departamento de Química Analítica do IQ-UNESP), conduzidas pelo presente grupo no ano de 2013 (SANTOS, 2005).

1.6 Carvão ativado

Carvão ativado (ou ativo) é o termo genérico usado para descrever uma família de adsorventes com uma área superficial elevada e estrutura porosa complexa resultante de processo de ativação física ou química (YALÇIN et al., 2000). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido à sua elevada área superficial específica, a sua habilidade de adsorver uma ampla variedade de componentes e por apresentar

custo muito menor em relação a outros (BISHOP; BISHOP, 2000).

Atualmente carvão mineral, resíduos agrícolas e agroindustriais lignocelulósicos são as principais fontes para a produção comercial de carvão ativado. Resíduos lignocelulósicos têm-se mostrado como sendo a melhor opção. Muitas pesquisas têm sido realizadas abordando a preparação de carvões ativados a partir de resíduos agrícolas (KADIRVELU et al., 2003) tais como, casca de nozes (BANSODE et al., 2004; MOHANTY; DAS; BISWAS, 2005), caroço de algodão (KADIRVELU; THAMARASELVI; NAMASIVAYAM, 2001), casca de arroz (KENNEDY; VIJAYA; SEKARAN, 2005), milho (DEMIRBAS, 2004; EL-HENDAWY, 2005), e outros resíduos industriais, como serragem de madeira (CAO et al., 2002; ISMADJI et al., 2005; MARTINS et al., 2007) e rejeitos de café (BRUM et al., 2008; PEREIRA et al., 2008). A caracterização dos carvões ativados é apresentada, classicamente, pelas propriedades físicas (área superficial, massa específica aparente, etc.) e químicas (teor de cinzas, pH, condutividade elétrica, etc.).

Essas propriedades são correntemente utilizadas para caracterizar carvões ativados comerciais, fornecendo uma indicação do desempenho experimental destes carvões, principalmente visando algumas aplicações industriais, mas não caracteriza a habilidade de um carvão ativado em adsorver determinado contaminante, o que é fundamental para as aplicações em meio ambiente.

Pesquisas demonstram que o mais eficiente desempenho do carvão ativado, em aplicações específicas, não corresponde aos parâmetros físico-químicos usualmente empregados. Por exemplo: carvões ativados de área superficial inferior à usualmente indicada podem apresentar-se mais eficientes na remoção de determinados componentes orgânicos (NG et al., 2002). Grupos funcionais, tais como carbonilas e carboxilatos, presentes na superfície do carvão ativado resultam em propriedades adsorptivas específicas (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000b; EL-HENDAWY, 2005). Isto explica o grande interesse despertado pelo desenvolvimento de carvões ativados com características específicas para determinadas aplicações, principalmente na área de meio ambiente.

Alguns dos trabalhos supracitados vêm demonstrando o desempenho satisfatório de carvões ativados, oriundos de resíduos, na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, mesmo aqueles de menor área superficial. Na realidade a capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada, não somente por sua área superficial total, mas também, por sua estrutura interna porosa e pela presença de grupos funcionais na superfície dos poros. A dimensão dos poros do carvão determina a sua capacidade de adsorção. Sua estrutura química influencia as interações com adsorbatos polares, e apolares e seus sítios ativos determinam o tipo de reações químicas com outras moléculas (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000a). Por exemplo, carvões ativados

com poros pequenos não irão adsorver moléculas de adsorbato grandes e carvões com poros grandes podem não ser capazes de reter moléculas de adsorbato pequenas (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000a).

Os carvões ativados apresentam uma estrutura complexa com diferentes tamanhos de poros, uma variedade de grupos funcionais na superfície, impurezas e irregularidades. Sua estrutura é constituída de átomos de carbono, ordenados em camadas hexagonais paralelas, intensamente vinculados por ligações tetraédricas. Vários heteroátomos são encontrados na matriz de carbono, incluindo oxigênio, nitrogênio e outros; átomos sozinhos ou em grupos funcionais também são encontrados como carbonilas, carboxilas, fenóis, etc. Suas propriedades de adsorção são determinadas não somente por sua área superficial, mas também, por sua estrutura interna porosa e pela presença de grupos funcionais na superfície do material. A carga elétrica dos grupos de superfície pode acentuar ou prejudicar a adsorção das moléculas alvo na superfície do carvão ativado.

Se o adsorbato possui a mesma carga eletrostática da superfície do carvão ativado, ocorrerá a repulsão das moléculas, inibindo, então, o processo de adsorção. Por outro lado, a adsorção destas moléculas será acentuada se elas possuírem carga oposta à da superfície do carvão ativado. Portanto, o comportamento de adsorção do carvão não pode ser interpretado apenas com base na área de superfície. Como resultado, um carvão efetivo deve ter uma área superficial grande, com tamanho de poro próprio para reter as espécies alvo e com carga de superfície oposta à do adsorbato (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000b; AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000a).

O carvão ativado é obtido por carbonização ou pirólise e subsequentemente ativação de material rico em carbono, usualmente de origem vegetal. Carvões ativados podem ser gerados a partir de uma variedade de materiais diferentes, entre eles: casca de coco, caroço de pêssego, serragem, lignina, bagaço de cana de açúcar, madeira, coque de petróleo, etc (AHMADPOUR; DO, 1996; BANSODE et al., 2003; KADIRVELU et al., 2003; MATTSON; MARK, 1971; MOHANTY; DAS; BISWAS, 2005; NG et al., 2002). Suficientemente porosidade e, portanto, uma grande área superficial, são alcançadas por ativação deste material carbonizado a 700 °C a 1100 °C.

A ativação do carvão é uma modificação física em que a superficial das partículas é enormemente aumentada pela remoção de hidrocarbonetos (SHREVE; BRINK, 1980). Dois métodos são normalmente aplicáveis na sua fabricação: (i) métodos físicos, que envolvem o aquecimento do material em atmosfera inerte (pirólise) a elevadas temperaturas e subsequente ativação com corrente de gases (CO₂, H₂O, etc.), e (ii) métodos químicos, em duas etapas, que consistem em impregnar o material com reagentes ativantes e submetê-los ao aquecimento em atmosfera inerte (pirólise). A ativação consiste, essencialmente, na remoção de produtos que permaneceram nos

poros, após a carbonização, e na destruição parcial destes produtos.

As propriedades de um carvão ativado são influenciadas grandemente pela matéria-prima usada e pelas condições de ativação. Portanto, dependendo destes fatores, os carvões podem ter propriedades adsorptivas diferentes e servir para utilidades específicas (HAYASHI et al., 2002).

Um fator importante no estudo de carvões ativados é a geração de poros, em que muitas vezes a partir daí, determina-se sua aplicação. A formação de poros, na superfície do carvão aumenta a sua área superficial, obtendo-se uma elevada área específica, o que facilitaria um contato maior entre o carvão e o material a ser adsorvido. Isso traz um aumento no poder de adsorção por permitir que se manifeste a ação capilar (YALÇIN et al., 2000). Com um processo de produção adequado de carvão ativado, um número enorme destes poros é formado, portanto, a área total das paredes (superfície interna) é tão grande quanto a área externa, tornando sua superfície geométrica insignificante se se comparada com a superfície interna (PONEC; KNOR; CERNY, 1974).

A distribuição do tamanho dos poros de um carvão ativado é uma maneira útil de compreender as características do desempenho do material. Os poros no carvão ativado são classificados em três grupos: microporos, mesoporos e macroporos (HU et al., 2003; MOLINA-SABIO et al., 1995; PONEC; KNOR; CERNY, 1974; STOECKLI et al., 2002). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define a distribuição de tamanhos dos poros (d_p) como mostrado na Tabela 2:

Tabela 2 – Tipos de poros e função.

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	$d_p < 0,002 \mu\text{m}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$0,002 \mu\text{m} < d_p < 0,05 \mu\text{m}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$d_p > 0,05 \mu\text{m}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

(a) Fonte: (IUPAC, 1982).

Tipos convencionais de carvão ativado têm, geralmente, o que é denominada uma estrutura tridispersa ou seja, apresentada, simultaneamente, micro, meso e macroporos. Desta forma, as propriedades de adsorção de tipos convencionais de carvão ativado praticamente não demonstram seletividade às moléculas de adsorbato de tipos diferentes (PONEC; KNOR; CERNY, 1974; STOECKLI et al., 2002). Quanto às propriedades químicas, o teor de umidade, expresso em porcentagem em relação ao peso original, afeta a capacidade adsorptiva dos carvões.

Para a adsorção de moléculas orgânicas a eficiência diminui enquanto o teor de umidade aumenta; isso ocorre porque certos poros que estariam disponíveis para a adsorção estão preenchidos com moléculas de água. Uma das propriedades mais importantes de materiais de troca iônica consiste na capacidade de troca catiônica definida como a quantidade de um cátion intercambiável que pode ser capturado de uma solução. A capacidade teórica de troca iônica refere-se ao máximo nível de troca, expresso como a quantidade total de cátions intercambiáveis em uma quantidade específica de material, podendo ser determinada por uma análise química elementar da amostra (INGLEZAKIS et al., 2001).

O conteúdo de água no interior de um material adsorvente pode influenciar a determinação da capacidade de troca catiônica do material, de acordo com a técnica utilizada para medir a massa do mesmo (KLIEVE; SEMMENS, 1980). Outra caracte-

terística importante é a presença de minerais no carvão, que influenciam a medição da condutividade elétrica do mesmo. Um carvão ativado com grande quantidade de minerais terá uma condutividade elétrica elevada. O conteúdo de cinzas do carvão é definido como o resíduo presente no carvão após sua combustão. Esse resíduo é composto por minerais como sílica, alumina, magnésio e cálcio. No carvão ativado, os metais presentes nas cinzas podem provocar reações de catálise e atuar como interferentes, competindo com a substância a ser adsorvida (NG et al., 2002).

A identificação dos grupos funcionais na superfície do carvão é importante para determinar os mecanismos responsáveis pela ligação de metais na estrutura destes materiais. Os métodos para a determinação dos grupos funcionais, encontrados na superfície do carvão, incluem técnicas titulométricas e a espectroscopia de infravermelho (LIMA; MARSHALL, 2005; CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978; EL-HENDAWY, 2005; RODRIGUES et al., 2006). A determinação do potencial zeta possui importância na avaliação do tipo de polímero floculante a ser usado na floculação de materiais adsorventes pulverizados, além de ser de grande valia no auxílio à compreensão dos fenômenos interfaciais que ocorrem em processos de adsorção. De acordo com (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978), valores negativos de potencial zeta foram encontrados em pH neutro para alguns tipos comerciais de carvão ativado granular, tornando-se ainda mais negativos com um aumento do pH. O autor analisa este aumento do potencial zeta (maior carga elétrica negativa na superfície do material) como resultado da ionização de grupamentos superficiais ácidos (carboxílicos e fenólicos) na superfície do material ou da adsorção dos íons H^+ e OH^- na mesma.

1.7 Aplicação de carvões ativados na remoção de íons metálicos e matéria orgânica

O processo de adsorção apresenta-se extremamente versátil, sendo a técnica mais amplamente utilizada para a remoção de íons metálicos. Dentre as diversas tecnologias existentes, a utilização de resíduos lignocelulósicos como adsorventes na remoção de íons metálicos em águas residuárias tem se mostrado muito promissora. Observa-se, nos últimos anos, que a busca pelo desenvolvimento de carvões ativados de baixo custo tem sido a meta de diversos pesquisadores (BANSODE et al., 2004; BRUM et al., 2008; GUO et al., 2003; KADIRVELU et al., 2003; LIMA; MARSHALL, 2005; MARTINS et al., 2007; MOHANTY; DAS; BISWAS, 2005; PEREIRA et al., 2008; RIVERA-UTRILLA et al., 2003; TOLES et al., 2000).

Algumas pesquisas têm demonstrado a eficiência de carvões ativados na remoção de metais pesados em fase líquida. O trabalho de (BANSODE et al., 2004) apresenta o desempenho satisfatório de carvões ativados, oriundo de casca de nozes

e submetidos à ativação com ácido fosfórico, na adsorção de íons metálicos, tais como Cu(II), Pb(II) e Zn(II), metais comumente encontrados em efluentes municipais e industriais. (TOLES et al., 2000) produziram vários carvões ativados de casca de amêndoa, usando diferentes métodos de ativação. Os carvões foram comparados entre si e com carvões comerciais quanto a algumas características: área superficial, grupos funcionais na superfície, remoção de matéria orgânica e íons metálicos, além de custo de produção. Os autores observaram o melhor desempenho e custo de produção com o carvão ativado resultante de casca de amêndoa por ativação a ar.

1.8 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio - Determinação de área superficial específica

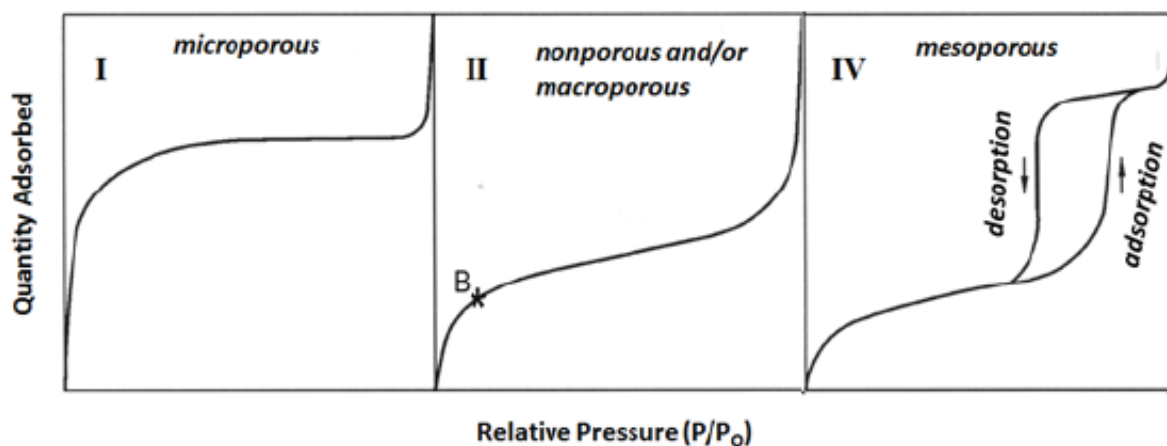
Técnicas de adsorção de gás de baixa pressão também podem ser usadas para caracterizar área de superfície de poros e volume em materiais geológicos, sendo as técnicas de adsorção de gás N₂ subcrítico as mais adequadas para a investigação de materiais com poros finos na faixa de cerca de 2-300 nm, semelhante aos encontrados em rochas sedimentares e carvões (ANOVITZ; COLE, 2015).

Uma amostra evacuada e desgaseificada é exposta ao N₂ líquido (77K). A quantidade de gás adsorvido na superfície sólida é medida em passos de pressão discreta P sobre a faixa de pressão de equilíbrio relativo (P/P_0) de 0,0075 a 0,995 a temperatura constante, nesta razão acima P_0 é a pressão de condensação à temperatura do experimento. O experimento consiste em sistematicamente aumentar a pressão até a atingir pressão de condensação (ramo de adsorção) seguido de redução de pressão de P_0 (ramo de dessorção) e os dados são relatados como isotermas de adsorção: quantidade de gás adsorvido por massa expressa em moles ou volume em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (STP) como função da pressão relativa de equilíbrio (P/P_0).

A forma da isoterma e seu padrão de histerese fornecem informações úteis sobre o mecanismo de fisissorção, bem como as interações sólidas e gasosas, podendo ser usadas para prever qualitativamente os tipos de poros presentes no adsorvente. A IUPAC (SING, 1985) classificou as isotermas de adsorção em seis tipos (Tipo I a VI), juntamente com quatro tipos de padrão de histerese (H1 a H4). São descritos aqui três tipos de isotermas especialmente importantes para formações de baixa permeabilidade, tais como xisto de gás (Figura 1).

Tipo I: Uma curva em forma côncava é indicativa de um material dominado por microporos com a superfície exposta residindo predominantemente dentro dos microporos. Uma vez que estes preenchem com o adsorvente há pouca ou nenhuma superfície externa restante para adsorção adicional, daí o região do platô na curva.

Figura 1 – Formas típicas de isotermas N₂ exibidas por material microporoso (Tipo I, painel esquerdo), material não poroso e macroporoso (Tipo II, painel central) e material mesoporoso (Tipo IV, painel direito).



(a) Fonte: Adaptado de (ANOVITZ; COLE, 2015).

Tipo II: Materiais que não são porosos ou que contêm poros com diâmetros superiores as dimensões de microporos exibem essa forma de curva. O ponto de inflexão ocorre perto da conclusão da cobertura da monocamada e início da adsorção multicamada. A adsorção e os ramos de dessorção seguem exatamente o mesmo caminho, isto é, não há histerese.

Tipo IV: Materiais predominantemente meso a macroporosos (2-100nm) terão um laço de histerese característico, que está associado à condensação capilar e à evaporação nos mesoporos. Tal como acontece com os materiais do Tipo II em pressões relativas mais baixas, a adsorção monocamada ocorre, mas transita para comportamento multicamadas com uma região de pseudo-platô indicativa de proximidade do preenchimento completo dos mesoporos.

Uma série de modelos são usados para quantificar a área de superfície, sendo a mais comum o método BET, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller em 1938, o qual é uma extensão do modelo Langmuir de adsorção monocamada para adsorção multicamada. Como pressuposto fundamental as forças ativas na condensação dos gases também são responsáveis pela energia de ligação na adsorção multimolecular (WEBB; ORR, 1997). Ao equiparar a taxa de condensação de moléculas de gás em uma camada já adsorvida para a taxa de evaporação dessa camada e somando para um número infinito de camadas, a seguinte expressão linear pode ser escrita:

$$\frac{P}{V_a \left(\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1.1)$$

em que V_a é o volume de gás adsorvido, P/P_0 é a pressão relativa, V_m é o volume de adsorvente na monocamada e C é a constante BET. Um gráfico de $P/(V_a(P_0 - P))$ versus P/P_0 pode produzir uma linha reta com a intercepção $i = 1/V_m C$, inclinação $s = (C - 1)/V_m C$ e volume de uma monocamada $V_m = 1/(s + i)$. Os valores de C e V_m podem ser obtidos a partir da regressão linear dos dados.

A área de superfície total S_t pode então ser derivada de:

$$S_t = \frac{V_m N_{AV} A_{CS}}{M} \quad (1.2)$$

na qual N_{AV} é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$), M é o peso molecular do adsorvente e A_{CS} é a área de seção transversal do adsorvente ($16,2\text{Å}^2$ para N_2). A área de superfície específica, S é então determinada a partir de S_t total dividindo pelo peso da amostra. Pode-se usar o método BET de ponto único, tipicamente tomado em um valor P/P_0 de 0,3, ou um BET multiponto (mínimo de três pontos) com a constatação de que algum erro será introduzido usando a abordagem anterior, a magnitude dos quais escalarão à medida que o valor de C diminui.

O volume total de poros pode ser derivado da quantidade de vapor adsorvido (V_{ads}) a uma pressão relativa próxima da unidade (assumindo que os poros são preenchidos com adsorvente líquido, V_{liq}).

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (1.3)$$

em que P_a é a pressão ambiente, R é a constante dos gases e T é a temperatura em K . O raio médio de poro r_p pode ser estimado a partir do volume de poros assumindo uma geometria de poro cilíndrica usando essa relação

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (1.4)$$

1.9 Porosidade por pressão capilar de intrusão com mercúrio - MICP

Medidas de pressão capilar de intrusão de mercúrio (MICP) são o método padrão para obter as características dos poros, particularmente as distribuições de tamanho dos poros em meios porosos a partir da escala de micrômetros (até cerca de $350\mu\text{m}$) até a escala nanométrica (abaixo de $1\mu\text{m}$ a cerca de 3nm) (ANOVITZ; COLE, 2015).

Grandes ordens de grandeza podem ser obtidas na medição (ELGMATI et al., 2011; JOSH et al., 2012; ORTEGA; AGUILERA et al., 2014). Isso equivale a usar a

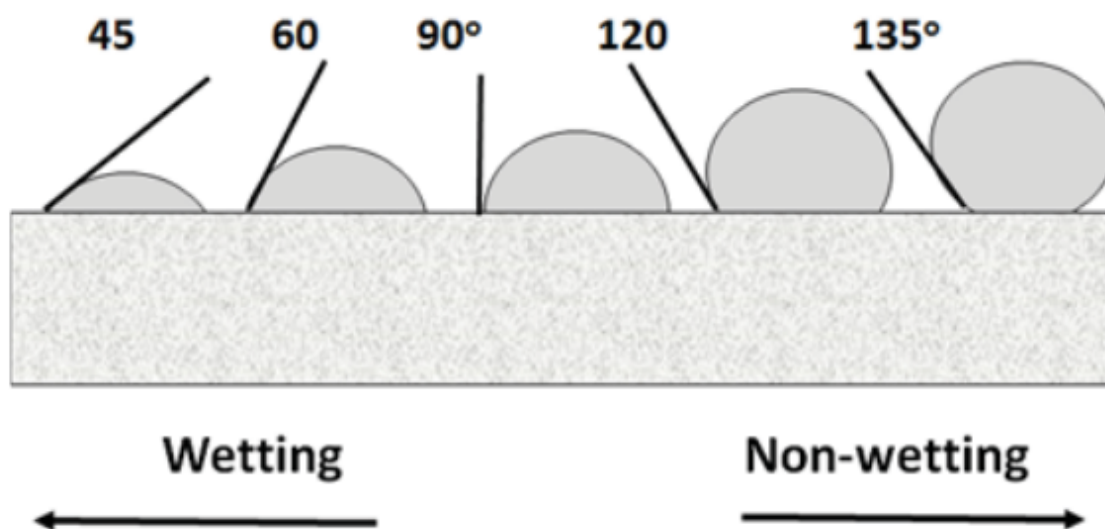
mesma ferramenta para medir com exatidão e precisão escalas de comprimento que variam do diâmetro de um grão de areia até a altura de um edifício de 30 andares (WEBB, 2001).

As aplicações podem ser divididas em três grandes categorias como: (1) informações obtidas usando apenas medidas de volume e massa: volume e densidade de material, volume de vazio intersticial, porcentagem de porosidade e porcentagem de porosidade preenchida; (2) informações obtidas da distribuição do volume de poros por tamanho de poro (Equação de Washburn - Eq. 1.5), área de poro e número de poros; e (3) informações obtidas a partir de métodos especiais ou múltiplos, como cavidade dos poros para a proporção do tamanho destes, distribuição de cavidades dos poros associadas a um tamanho de diâmetro dos poros, permeabilidade e dimensões do fractal dos poros (WEBB; ORR, 1997; WEBB, 2001).

O mercúrio é considerado o melhor exemplo de uma fase não molhante. Não entra nos poros por ação capilar, e só pode acessar os poros interligados. O volume de mercúrio que pode entrar no espaço dos poros é limitado pela pressão máxima alcançada durante a análise, que para muitos instrumentos é de 60.000 psi. A pressão de entrada é inversamente proporcional ao tamanho da abertura. O mercúrio líquido tem uma alta tensão de superfície interfacial, isto é, a força molecular (485 dina/cm) em seu filme de superfície tende a contrair seu volume de forma a obter com a menor área superficial possível. O mercúrio também exibe um alto ângulo de contato (θ) contra a maioria dos sólidos, variando entre 112° e 142°, sendo 130° o valor mais amplamente aceito para uso para uma experiência de estágio avançado (embebição) (Figura 2), os ângulos de recuo (drenagem) são tipicamente cerca de 30° em magnitude, ou seja, de 80 a 110°. Um ângulo de contato de aproximadamente 130° é tipicamente usado para mercúrio.

Em um experimento de porosimetria por intrusão de mercúrio, uma amostra seca é colocada em um recipiente, que é então evacuado para remover gases e vapores contaminantes como umidade. Enquanto o recipiente ainda é evacuado, é permitido ao mercúrio preencher o recipiente. Cria-se um sistema que consiste em um sólido, um líquido não molhante (mercúrio) e vapor de mercúrio. Em seguida a pressão é aumentada até atingir temperatura ambiente. Isso faz com que o mercúrio entra nas aberturas maiores da amostra e a quantidade que faz isso é refletida em uma mudança de volume (JENNINGS, 1987). Neste ponto, à pressão ambiente, poros com diâmetros maiores que cerca de 12 mm foram preenchidos. O recipiente de amostra é então colocado em um vaso de pressão e ligado a um sistema de pressurização que permite que a pressão sobre o sistema seja aumentada até aproximadamente 60.000 psi (414 MPa). De acordo com a Eq. 1.5 isso força a entrada do mercúrio em poros tão pequenos

Figura 2 – Exemplos de ângulos de contato para fluidos com diferentes graus de molhabilidade.



(a) Fonte: Adaptado de (ANOVITZ; COLE, 2015).

como aproximadamente $0,003 \mu\text{m}$ de diâmetro.

$$W = \frac{-2\gamma \cos \theta}{P} \quad (1.5)$$

onde:

W largura entre placas

γ tensão de superfície interfacial

θ ângulo de contato

P pressão aplicada

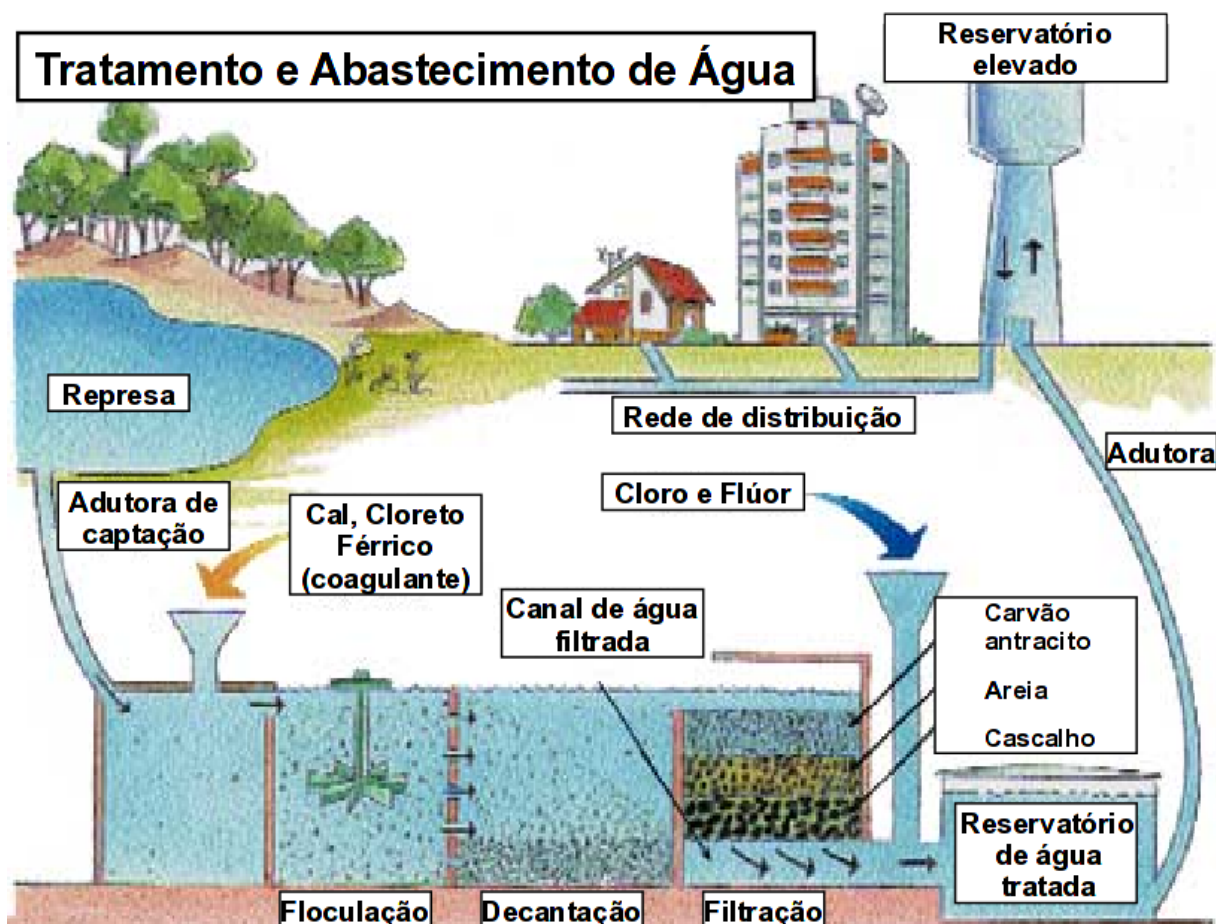
Independentemente da geometria dos poros e do modelo empregado para quantificá-lo, o volume de mercúrio forçado nos poros (e outros espaços vazios) aumenta à medida que a pressão aumenta. Portanto, o aumento da pressão aplicada sobre o mercúrio em torno da amostra porosa produz curvas pressão-volume únicas (YALÇIN et al., 2000; ANOVITZ; COLE, 2015).

1.10 Lodo de tratamento de água

A demanda por água potável impõe aos municípios que possuem mananciais superficiais tenham à sua disposição estações de tratamento de água superficial (ETA).

O tratamento de água retirada de mananciais superficiais é geralmente tratada seguindo as etapas de captação, floculação, decantação, filtração e alcalinização, requerendo o uso de insumos como alcalinizantes, CaO , ou hidróxido de cálcio (CaOH_2), floculantes metálicos, como sulfato de alumínio (Al_3SO_4) e cloreto férrico (FeCl_3) (Fig 3).

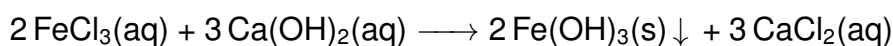
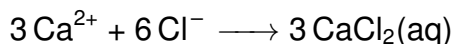
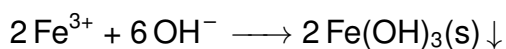
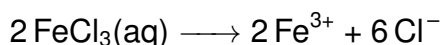
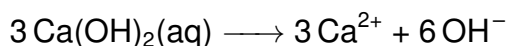
Figura 3 – Esquema de um tratamento de água.



(a) Fonte: (ARAÚJO, 2001).

O processo de tratamento de água utilizado pelas ETA Fonte, em Araraquara, à época deste trabalho, era constituído por seis etapas: alcalinização, floculação, decantação, filtração e desinfecção e fluoretação¹. O processo de alcalinização e floculação se inicia no canal de entrada da ETA com a adição de solução de hidróxido de cálcio 20 % para aumento do pH da água do manancial superficial (cerca de 6,6 a 6,8) para cerca de 10,0 e adição de cloreto férrico. O hidróxido de cálcio em contato com a água se dissocia, reduzindo a acidez da água bruta e elevando o pH e liberando os íons Ca^{++} e OH^- que participam da reação com o cloreto férrico, conforme as equações apresentadas a seguir:

¹ Procedimento utilizado na ETA Fonte, em Araraquara/SP. Todos os detalhes foram fornecidos pelo DAAE, por meio do Sr. Eng. Guilherme Ferreira Soares, Superintendente do Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara no ano de 2015.



O $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ apresenta-se na forma de flocos gelatinosos, o qual aglomera partículas sólidas, formando grandes aglomerados e permitindo assim uma sedimentação mais rápida e eficiente das impurezas.

O processo de decantação consiste na remoção de partículas em suspensão mais densas que a água por ação da gravidade, dando condições para que as partículas mais densas que a água se depositem no fundo do decantador (3), gerando um resíduo sólido denominado lodo de ETA.

A destinação comum do resíduo deste processo é a disposição muitas vezes inapropriada nos cursos d'água (HOPPEN et al., 2005). O tratamento de água no município de Araraquara, estado de São Paulo, durante o desenvolvimento desta pesquisa, utilizou como floculante o cloreto férrico, sendo este o responsável pelo alto teor de ferro no lodo da ETA (CAPANA et al., 2009).

Localizada no bairro Fonte Luminosa (Figura 4) (21°46'11.1"S 48°10'10.7"W), o resíduo (lodo) da ETA é enviado por gravidade até a estação de tratamento de esgoto (ETE), localizada na Rodovia Comendador João Ribeiro de Barros, km 88 + 300m (SP 255) (21°49'37.0"S 48°14'55.7"W), onde o mesmo é tratado juntamente com o esgoto do município e o efluente lançado no córrego das Cruzes (NOZELA, 2014).

1.11 Contexto econômico

Em 2016, o setor florestal brasileiro foi responsável por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais e 6,2% do PIB Industrial no País (IBÁ, 2017). Há uma grande quantidade de resíduos lignocelulósicos, produzidos diretamente em indústrias de processamento mecânico da madeira, bem como subprodutos nas indústrias de celulose e papel, painéis de madeira e biorrefinarias. A disponibilização dos resíduos, sem uma destinação adequada, gera graves problemas ambientais, como o assoreamento e poluição dos rios, a poluição do ar, e gera problema econômico, pois impede fornecimento de matéria-prima a outros processos industriais. Desta forma, a grande disponibilidade e o baixo custo dos resíduos florestais têm despertado interesses quanto ao seu melhor aproveitamento.

Em 2012 o Brasil possuía 7,39 milhões de hectares de área plantada (ABRAF,

Figura 4 – Tratamento de Água do Município de Araraquara.



(a) Fonte: 2017©Google.

2013) sendo os gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* os mais presentes. Em 2012, a área ocupada por plantios florestais de *Eucalyptus* e *Pinus* no Brasil totalizou 6,66 milhões de hectares, sendo 76,6% correspondente à área de plantios de *Eucalyptus* e 23,4% aos plantios de *Pinus*.

Em 2013 a área plantada com árvores no Brasil atingiu 7,60 milhões de hectares em 2013 (IBÁ, 2014), crescimento de 2,8% na comparação com os 7,39 milhões de hectares de 2012. Os plantios de árvores de eucalipto representaram 72,0% desse total e as árvores de pinus, 20,7%. Acácia, teca, seringueira e paricá estão entre as outras espécies plantadas no Brasil.

Em 2016, a área total de árvores plantadas no Brasil totalizou 7,84 milhões de hectares, crescimento de 0,5% em relação ao ano de 2015, devido exclusivamente ao aumento das áreas com eucalipto (IBÁ, 2017).

Desta forma, representam grande potencial na geração de matéria-prima (resíduos lignocelulósicos) para a produção de pellet e biocarvão.

Em 2015, o município de Araraquara produziu cerca de 13 256,69 t de resíduos de poda de árvores, dos quais, 561,6 t foram extraídas como lenha e encaminhados à olarias e 67,88t extraídos como galhos triturados e encaminhados aos assentamentos Bela Vista e Monte Alegre, situados no município (Figura 5) (21°46'01.3"S

48°07'31.1"W). (Fonte: Departamento Autônomo de Água e Esgotos - Araraquara/SP).

Figura 5 – Tratamento de resíduos sólidos do município de Araraquara.



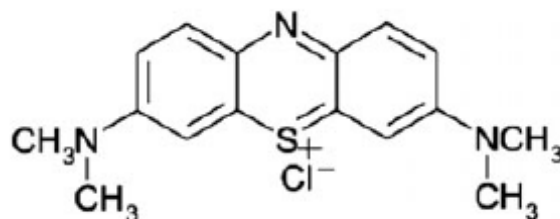
(a) Fonte: 2017©Google.

1.12 Azul de metileno

O azul de metileno (MB) é um corante catiônico (Figura 6), massa molar ($319,66 \text{ g mol}^{-1}$), que forma dímeros MB^+ em concentrações acima de $10 \times 10^{-15} \text{ M}$ (16 mg L^{-1}) (ADAMČÍKOVÁ; PAVLÍKOVÁ; ŠEVČÍK, 1999), agregados superiores com o aumento de sua concentração (FORNILI; SGROI; IZZO, 1981) e decompõe-se em pH acima de 13 (ADAMČÍKOVÁ; PAVLÍKOVÁ; ŠEVČÍK, 1999). É sensível às mudanças na polaridade a seus arredores (HANDA et al., 1983). Um resumo de suas propriedades espectrais é apresentado na Tabela 3. A adsorção de MB é útil na determinação da capacidade de permuta catiônica e da superfície de minerais de argila e na diferenciação de montmorillonitas de ilitas ou caulinitas em misturas (HANG; BRINDLEY, 1970; TAYLOR, 1985).

O corante MB em solução aquosa também é oxidado (cor azul) pelo oxigênio do ar quando exposto a este em agitação constante, incolor quando reduzido e obedece a Lei de Lambert Beer nas concentrações de $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ a $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$ a 16 mg L^{-1}) (ADAMČÍKOVÁ; PAVLÍKOVÁ; ŠEVČÍK, 1999).

Figura 6 – Estrutura molecular do azul de metileno.



(a) Fonte: (CHENG et al., 2013).

Tabela 3 – Espécies e comprimentos de onda do azul de metileno em soluções aquosas.

Espécies	λ (nm)
MB^+	664 ^a , 665 ^{b,c}
MBH_2^+	741
$(MB^+)_2$	605
	697
$(MB)_3$	580

(a) Fonte: ^a(CENENS; SCHOONHEY, 1988) ; ^{b,c} (CHENG et al., 2013; MUPA; RUTSITO; MUSEKIWA, 2016).

MB também é utilizado para avaliação prévia da capacidade adsorptiva de carvões a serem utilizados em determinadas aplicações, como remoção de microcistinas (KURODA et al., 2005), avaliação da qualidade de carvões ativados a serem utilizados em ETA e ETE (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001), sendo utilizado como representante para simular capacidades adsorptivas com relação às moléculas orgânicas de tamanho médio (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho foi realizado com o objetivo geral de avaliar a eficiência e aplicabilidade de biocarvão de blendas de lodo ETA (LD) com serragem de poda (BM), como material adsorvente de azul de metileno, a fim de buscar uma aplicação sustentável para os dois resíduos, integrando conhecimentos nas áreas de Engenharia Sanitária e Química Analítica, o que possibilitaria a melhora no processo da ETA e a preservação ambiental, de forma a sugerir uma possível substituição do carvão antracitoso usado em ETAs.

2.2 Específicos

- i** Determinar a melhor forma de preparar as amostras
- ii** Identificar os grupos funcionais presentes nas amostras por FT-IR.
- iii** Identificar a composição de metais na superfície das amostras por EDS.
- iv** Determinar o Ponto de Carga Zero (PCZ) para as amostras.
- v** Determinar a quantidade de C, H, N e S nas amostras por Análise Elementar.
- vi** Avaliar a capacidade de atenuação da concentração de azul de metileno utilizando como adsorvente BBM e BB20 e duas amostras comerciais.
- vii** Determinação dos parâmetros cinéticos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo do biocarvão de blenda

3.1.1 Amostras de biomassa: coleta e preparação

3.1.1.1 Poda urbana

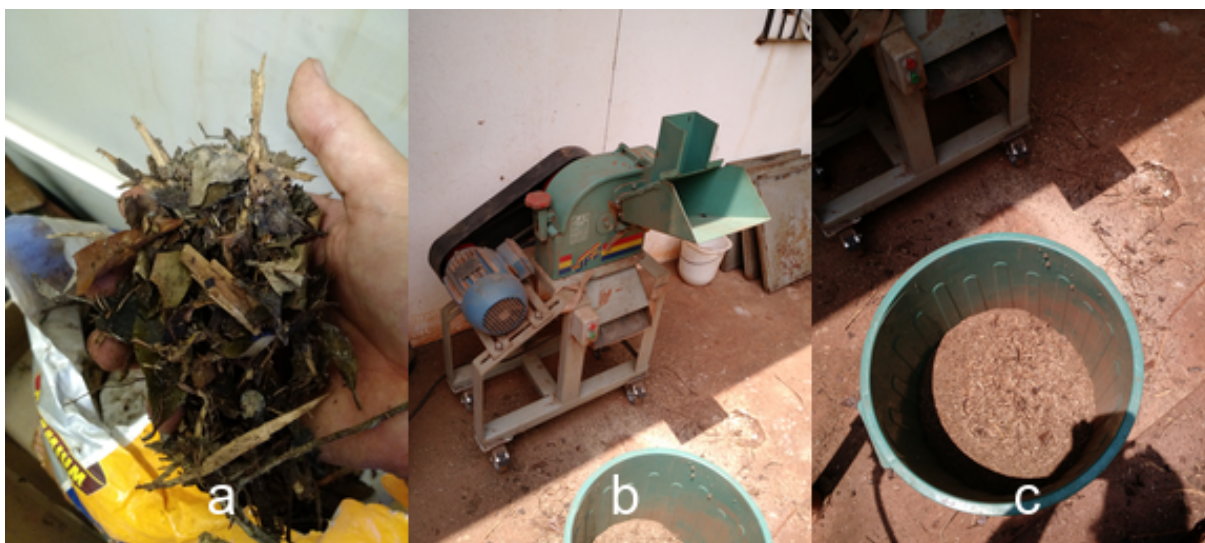
A amostra de resíduos de poda foi coletada na Cooperativa Acácia de Coletores (21°46'01.3"S 48°07'31.1"W), pertencente ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos da cidade de Araraquara (DAAE). A amostra foi previamente moída por um trator moedor na coleta (Figura 7) e estes resíduos foram encaminhados ao Horto da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Unesp de Araraquara, para serem homogeneizados e submetidos à secagem em estufa com circulação de ar a 60 °C da Soc. Fabel Ltda., Modelo 170, Voltagem (220V), potência (4500 W), por sete dias.

Figura 7 – Sistema de beneficiamento de poda urbana do município de Araraquara.



Após a secagem, as amostras foram esmagadas em moedor de facas rural (Figura 8) e peneiradas em uma malha de Teste de Laboratório A Bronzinox LTDA, Brasil, com abertura 2.00mm. Após esta etapa, os resíduos (BM) foram reservados para a preparação de blendas e formação de biocarvões.

Figura 8 – (a) poda bruta triturada, (b) moedor de facas rural, (c) serragem de poda.



Para as caracterizações por TG, AI, FTIR, parte do material peneirado foi submetido a moagem criogênica em moinho Spex Certiprep 6800 Freezer/Mill (Figura 9). A moagem criogênica foi executada em 2 ciclos de moagem, 2 min de pré-congelamento, 3 min de moagem, 1 min de congelamento, fornecendo tamanho de partículas entre 0,03 mm a 0,10 mm.

Os moinhos de laboratório criogênicos refrigeram as amostras em nitrogênio líquido e pulverizá-os com um dispositivo de impacto de comando magnético. Cada amostra é colocada em um frasco de moagem separado que é imerso em um banho de nitrogênio líquido dentro do moinho. Assim, não há contaminação de amostra, e a baixa temperatura desta é mantida durante a moagem 25(ANOVITZ; COLE, 2015).

Figura 9 – Moedor criogênico Spex Certiprep 6800 Freezer/Mill.

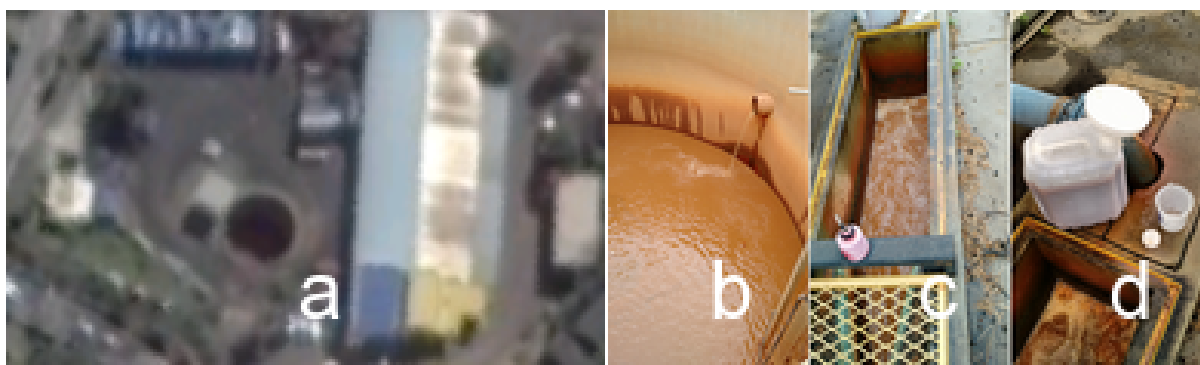


(a) Fonte: Autor.

3.1.1.2 Lodo de ETA

Três amostras de 20 L de lodo do tratamento da Estação de Tratamento de Água Fonte (21°46'11.1"S48°10'10.7"W) (Figura 10), localizada na cidade de Araraquara, foram coletadas cada uma em dias consecutivos e mantidas em decantação por no mínimo 24 horas. Após decantação, o excesso de sobrenadante foi descartado e os lodos decantados foram misturados e filtrados em filtro de papel nº10. O lodo desaguado (LD), após a filtração, apresentou 96% de umidade.

Figura 10 – (a) Localização do tanque de lodo, (b) Tanque de lodo, (c) Ponto de coleta (d) Coleta.



Para as caracterizações por TG, DTG, FTIR, CHNS, MEV, EDS foi utilizado

secagem de uma amostra de LD (LDS) pesando-se 10 g de LD em uma cápsula, levado à estufa e secado por 48h à 110 °C.

3.1.1.3 Preparo de biocarvões e blendas

A partir das amostras de lodo desaguado (LD) (Figura 10) e biomassa (BM) (Figura 8), foram preparadas blendas de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 and 80% de LD por massa e intitulados B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70 e B80, respectivamente e posteriormente torrefados em forno programável (EDG-EDGCON 5P, FV-2-EDG equipment and Controls Inc.) em restrição de oxigênio, seguindo taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 260 °C e tempo de residência de 60 min, formando os biocarvões BB10, BB20, BB30, BB40, BB50, BB60, BB70 e BB80, além de BBM a partir de BM (DIAS et al., 2017).

Cada blenda com biocarvão foi preparada separadamente e, após a retirada do forno, foram resfriadas em dessecador e armazenadas em frascos. O aspecto dos biocarvões ficou granular. LD foi utilizado para preparo das blendas porque possui umidade suficiente para proporcionar uma mistura homogênea, o que não ocorreria com o uso de LDS.

Foram preparados *pellets* de BM, BBM utilizando moldes de aço inoxidável (macho e fêmea) e compactados em prensa hidráulica aplicando pressão de 4 t.

3.2 Caracterização dos biocarvões das blendas

A Caracterização físico-química dos biocarvões foram realizadas por meio de algumas propriedades físicas e químicas, tais como: estabilidade térmica e análise imediata (umidade, carbono fixo, carbono volátil e cinzas) por termogravimetria (TG/DTG), pH, condutividade elétrica, densidade, grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho, morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), PCZ, área de superfície BET por isoterma de sorção e dessorção de nitrogênio, porosidade por isoterma de intrusão de mercúrio, análise elementar (CHNS/O).

3.2.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

3.2.1.1 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica das amostras foi determinada através da Análise Termogravimétrica, realizada em um aparelho SDT 2960-simultâneo TG-DTA, da TA Instruments, o qual é equipado com uma termobalança horizontal capaz de operar simultaneamente nos modos TG/DTA, acoplado a um forno que pode ser programado desde a temperatura ambiente até 1500 °C. Capacidade de peso de 200 mg (350 mg

incluindo os cadinhos), sensibilidade Δ de 0,001 °C. Para esta análise, as amostras de cerca de 10,0 mg foram acondicionadas em cadinho de alumina, sob atmosfera de ar e vazão de 100 mL/min com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, a partir de temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C, até a temperatura final de 1000 °C (DIAS et al., 2017).

3.2.1.2 Análise Imediata

Análise imediata das amostras foram obtidas através do método termogravimétrico iniciando em temperatura ambiente até 110 °C, com uma taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹ em uma atmosfera de CO₂ com um vazão de 110 mL/min, isoterma de 15 min em atmosfera de CO₂, aquecimento em atmosfera de CO₂ de 110 °C a 600 °C com taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹, isoterma durante 30 min em atmosfera de CO₂ e, isoterma durante 30 min em atmosfera de ar sintético com vazão de 110 mL/min (TORQUATO et al., 2017). Com esta sequência, são obtidos os parâmetros umidade, voláteis, carbono fixo, e cinzas. Análise imediata de BM e as suas blendas sem torra também foram obtidos nas mesmas condições. A quantidade de amostra inserida nos cadinhos de alumina foi de cerca de 10,0 mg.

3.2.2 Estabilidade em meio aquoso

Os biochars obtidos BBM, BB10, BB20, BB30, BB40, BB50, BB60, BB70 e BB80 foram levados à formação de péletes, utilizando 700 mg de carvão, colocados em moldes de aço inoxidável e submetido a uma pressão de 4 t por prensa hidráulica. Após a peletização, foram levados para 50 mL de água desionizada para 24 h e verificados se permaneceram íntegros, mesmo após agitados (DIAS et al., 2017).

3.2.3 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio - Determinação de área superficial específica

Medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas no laboratório de Materiais Porosos, vinculado ao Departamento de Físico-Química, utilizando um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000, com o software ASAP 2010, Versão 3.01. para determinação do parâmetros texturais através das isotermas obtidas. A adsorção e a dessorção de nitrogênio foram realizadas a temperatura do nitrogênio líquido (77 K). A partir da curva de adsorção de nitrogênio obteve-se a área superficial específica (método BET - S_{BET}), enquanto que, a partir da isoterma de dessorção, foi obtida a distribuição de volume e tamanho total de poros (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

3.2.4 Porosidade por intrusão de mercúrio em capilar - MICP

Medidas de porosidade por intrusão de mercúrio foram realizadas no laboratório de Materiais Porosos, vinculado ao Departamento de Físico-Química, com o uso de um porosímetro Micromeritics Instrument Corp, Modelo WIN9400 Series. Foram utilizadas 400 mg de amostra e pressão máxima de intrusão de 50.000 psi (YALÇIN et al., 2000).

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS)

A morfologia das blendas foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com micrografias geradas por contraste topográfico através de um equipamento FEG-MEV (JEOL, modelo 7500F) acoplado com EDS (analisador de energia de raios X dispersos), possibilitando obter a composição de metais na superfície das amostras. Para aquisição das imagens MEV, foram utilizadas resoluções 5.000X, 10.000X, 25.000X, 50.000X e 100.000X e voltagem de aceleração de 2,0 kV. Para realização das análises EDS foi utilizada voltagem de aceleração de 10 kV.

3.2.6 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada experimento dos 11 pontos (GUILARDUCI et al., 2006; REGALBUTO; ROBLES, 2004). O procedimento consistiu em se fazer uma mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 M, e medir o pH após equilíbrio de 24 horas. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, e fazendo-se uma média entre os pontos que tendem a um mesmo valor, tem-se o PCZ que corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

3.2.7 Densidade aparente

A densidade aparente foi determinada usando um balão volumétrico de 10 cm³. De cada amostra de biocarvão foram coletadas quantidades para preencher três frascos. Os frascos foram tapados, compactados para um volume constante por batidas leves sobre uma mesa e pesado. A densidade aparente foi calculada pela equação 3.1 (AHMEDNA et al., 1997).

$$\text{Densidade aparente}(\text{g cm}^{-3}) = \frac{\text{massa amostra}(\text{g})}{\text{volume de material empacotado}(\text{cm}^3)} \quad (3.1)$$

3.2.8 Densidade aparente (*Pellet*)

A densidade aparente dos biocarvões peletizados foi determinada usando procedimento similar ao da seção 3.2.7 (em massa), diferindo apenas no fato de que o volume dos *pellets* foi calculado utilizando um paquímetro e a massa pesada. A densidade e o volume foram calculados pelas equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$\text{Densidade do } pellet(\text{g cm}^{-3}) = \frac{\text{massa } pellet(\text{g})}{\text{volume do } pellet(\text{cm}^3)} \quad (3.2)$$

$$\text{Volume do } pellet(\text{cm}^3) = \frac{(\frac{\text{diâmetro (mm)}}{2})^2 * \pi * \text{altura (mm)}}{1000} \quad (3.3)$$

3.2.9 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho FTIR

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho visa determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões. Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio, com transformada de Fourier, modelo VERTEX 70 da BRUKER, detector DLaTGS, faixa de leitura de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com acessório ATR (Reflectância total atenuada), o que permitiu proceder a análise sem uso de KBr. As amostras de adsorventes foram secas em estufa por um período de 24 h, a 100°C . Posteriormente, foram trituradas e inseridas no equipamento, sem adição de KBr. (KENNEDY; VIJAYA; SEKARAN, 2005).

3.2.10 Condutividade elétrica e pH

Para a análise de condutividade elétrica foi adotado o método descrito por (NG et al., 2002), que consiste inicialmente em preparar uma solução de 1% massa do biocarvão em água (sob agitação durante 20 min) na temperatura ambiente. Para tais leituras, foi utilizado um condutivímetro modelo DM31 da Digimed.

3.2.11 pH

As suspensões de biocarvões em água (1% m/m) foram aquecidas até 90°C e submetidas a agitação contínua, durante 20 min, e depois arrefecidos até a temperatura ambiente. O pH da suspensão foi subsequentemente determinado com um medidor Thermo Orion pH-ISE (AHMEDNA et al., 1997).

3.2.12 Análise elementar CHNS

Para análise elementar, foi utilizado o Analisador Elementar CHNS/O 2400 série II (Perkin Elmer), o qual possibilita a determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio,

enxofre e oxigênio em materiais orgânicos e de matrizes orgânicas. A técnica utiliza combustão em meio de oxigênio puro para a determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (HESAS et al., 2013).

3.3 Avaliação da adsorção do azul de metileno

Essa avaliação foi realizada por ensaios estáticos (ensaios de equilíbrio em batelada). No presente trabalho, esses ensaios foram adotados para a avaliação da capacidade de atenuação da concentração de soluções de azul de metileno, em várias concentrações iniciais, com a finalidade de verificar possível aplicabilidade na descontaminação de efluentes.

Desta forma, tomaram-se porções de 100 mg dos biocarvões BBM, BB20, carvão antracitoso (CANT) moído e carvão ativado comercial Ecolab 106-90 (CM), gentilmente cedido para os ensaios pela Indústrias Químicas Carbomafra S/A Curitiba/PR.

Os carvões BBM, BB20 e CANT foram macerados em almofariz de ágata, peneirados em malha 250 μm , lavados 7 vezes com água deionizada utilizando tubos plásticos de centrifugação com tampa rosqueável, agitados por 1 minuto em aparelho agitador de tubos de ensaio, centrifugados à 3.000 rpm, secos em estufa à 100 °C por 24h e armazenados para os ensaios de adsorção.

3.3.1 Ensaio de equilíbrio em lotes

Ensaio de batelada (equilíbrio em lote) foram empregados na seleção preliminar dos possíveis meios reativos e na avaliação da atenuação de solução de azul de metileno. Esses ensaios consistem em colocar o carvão ativado e a solução do contaminante em frascos de vidro e monitorar, ao longo do tempo, a variação da concentração do contaminante.

O desempenho dos carvões ativados para adsorção de composto orgânico foi investigado utilizando-se soluções aquosas de azul de metileno. Uma solução padrão matriz de 1000 mg L^{-1} foi preparada em água deionizada. A partir da solução matriz, por diluições, foram obtidas soluções padrão de 2,5 mg L^{-1} , 5,0 mg L^{-1} , 10,0 mg L^{-1} , 15,0 mg L^{-1} , 20,0 mg L^{-1} , 25,0 mg L^{-1} , 30,0 mg L^{-1} e 40,0 mg L^{-1} e foi construída curva espectrofotométrica, sendo esta linear na faixa de 2,5 mg L^{-1} a 15,0 mg L^{-1} , sendo utilizada na quantificação das soluções após adsorção (MUPA; RUTSITO; MUSEKIWA, 2016). O azul de metileno tem uma absorvância máxima no comprimento de onda (visível) de 665 nm.

Para os ensaios, prepararam-se as soluções de azul de metileno de 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} e, em conjunto com um branco, procederam-se os ensaios de

adsorção em triplicata, tomando-se 300 mL das soluções de MB em erlenmeyers de 500 mL, para cada concentração e 300 mg de amostra de cada biocarvão, monitorando o decréscimo na concentração do azul de metileno coletando-se alíquotas de 3mL, centrifugando e medindo-se a absorbância em cubeta de 1,00 cm de passo óptico, contra curva previamente criada.

Foram realizados ensaios de adsorção com os biocarvões BBM, BB20 e CM, antes e depois de serem lavados, tal como sugerem alguns estudos (CHENG et al., 2013).

A capacidade de adsorção no equilíbrio q_e (mgg^{-1}) ou quantidade de corante adsorvida no biocarvão foi calculada pela equação 3.5, e a eficiência de remoção ER (%) calculada pela Eq. 3.4., sendo estes parâmetros suporte para determinação dos modelos cinéticos e isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich:

$$ER = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (3.4)$$

$$q_e = \frac{V \times (c_0 - c_e)}{m} \quad (3.5)$$

na qual:

c_0 concentração inicial do corante;

c_e concentração do corante no equilíbrio no tempo t;

V volume da solução de corante e

m massa do biocarvão.

3.3.1.1 Influência do pH na adsorção

Foi feito monitoramento de 30 em 30 minutos segundo o procedimento da seção 3.3.1, até 3 horas e após 24 horas da concentração de MB em diferentes pHs, de 2 a 12, para avaliar a faixa de trabalho de acordo com o pH inicial das soluções. O pH azul de metileno é 6,35 em água deionizada. O tempo de 24 horas foi utilizado para obter a adsorção máxima do corante com os biocarvões testados, uma vez que a partir deste tempo, o equilíbrio atingido não se altera (CHENG et al., 2013).

3.3.1.2 Determinação de espectro UV-Vis

Foram efetuados varreduras das soluções de azul de metileno no espectro UV-Vis, de 200 nm a 800 nm, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV 1240 Mini para verificar alterações no espectro deste, de forma a verificar se os biocarvões

estavam realmente adsorvendo, oxidando ou reduzindo o azul de metileno (CENENS; SCHOONHEY, 1988).

3.3.1.3 Determinação do modelo cinético

Os parâmetros cinéticos de adsorção foram calculados utilizando dados da seção 3.3.1, cujos experimentos foram realizados a temperatura constante de $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com a concentração inicial de MB de 40 mg L^{-1} . As amostras foram colhidas em intervalos de 30 minutos, centrifugados e analisados quanto às concentrações de MB residual. Os dados cinéticos foram analisados utilizando modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-de segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem é geralmente expresso pela Eq. 3.6 (ACHARYA et al., 2009):

$$\ln q_e - q_t = \ln q_e - k_1 t \quad (3.6)$$

A constante cinética k_1 pode ser determinada traçando $\ln(q_e - q_t)$ contra t . A equação de pseudo-segundo-ordem é expressa como (Eq. 3.7):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.7)$$

Havendo ajuste dos dados experimentais na equação de pseudo-segundo-ordem, o gráfico de t/q_t contra t da equação 3.7 resulta em uma relação linear. Através da inclinação da reta, esta equação fornece a capacidade de adsorção de q_e .

3.3.1.4 Isothermas de Langmuir e Freundlich

O modelo de isoterma de Langmuir (HARIS; SATHASIVAM, 2009) assume como uniformes as energias de adsorção na superfície e não transmigração de adsorbato no plano da superfície do adsorvente. A sorção de Langmuir é um modelo baseado na hipótese física de que não há interação entre moléculas adsorvidas e a energia de adsorção em toda a superfície de cobertura. Também não há transmigração do adsorvente no plano da superfície do adsorvente. O modelo pode ser expresso pela equação 3.8.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.8)$$

O modelo de isoterma de Freundlich (Eq. 3.9) assume que a adsorção ocorre de forma heterogênea na superfície do adsorvente, com sítios de ligação desiguais disponíveis e com diferentes energias de adsorção. Desta forma, os sítios de ligação mais fortes na superfície são ocupados primeiro e a força de ligação diminui com o

aumento do grau de ocupação dos sítios, e desta forma, reduzindo a adsorção com o tempo (LONAPPAN et al., 2016; HARIS; SATHASIVAM, 2009). A forma linearizada da equação pode ser escrita como:

$$\ln(q_e) = \ln(K_L) + \frac{1}{n} \times \ln(C_e) \quad (3.9)$$

Tendo em vista as equações 3.6 a 3.9, temos:

- C_e concentração no equilíbrio de MB em solução, mgL^{-1} ;
- C_0 concentração inicial de MB, mgL^{-1} ;
- k_1 constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem, $1/min$;
- k_2 constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem, $g/(mg.min)$;
- K_F Constante de equilíbrio da Isoterma de Freundlich;
- K_L Constante de equilíbrio da Isoterma de Langmuir, L/mg ;
- m massa do sorvente, g ;
- q_e capacidade de adsorção de MB no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente, mg/g ;
- q_m capacidade de adsorção máxima, mg/g ;
- q_t quantidade adsorvida por unidade de peso do adsorvente no tempo t , mg/g .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo do biocarvão de blenda

Há trabalhos em abundância sobre o uso energético de biocarvões de biomassa (DEMIRBAS; ARIN, 2002), biocarvões de lodo de esgoto doméstico (GASCÓ; PAZ-FERREIRO; MÉNDEZ, 2012) e rural (CAO et al., 2009), e também não energético, como o uso destes na correção de solos (GASCÓ; PAZ-FERREIRO; MÉNDEZ, 2012), remoção de contaminantes em efluentes, utilizando inclusive o próprio rejeito como precursor de um biocarvão para uso como adsorvente (FIDALGO et al., 2009), mas não há trabalhos que explorem a possibilidade de produzir um adsorvente usando resíduos da ETA e de podas de árvores.

O biocarvão somente do lodo de decantação não tem utilidade, pois possui alto teor de metais e é quebradiço, mas quando obtido com a mistura de lodo de ETA e resíduo de poda produz um biocarvão que pode ser aproveitado no processo de tratamento de água da própria ETA, uma vez que (CHENG et al., 2013), produziram um adsorvente da copirólise de lodo de esgoto desaguado e serragem de pinus.

4.2 Estabilidade de *pellets* em meio aquoso

Os *pellets* das biocarvões BB10 a BB50 utilizados como adsorventes deverão atuar em meio aquoso, sendo necessário manter compactos em meio aquosos. Por isso os *pellets* de biocarvões BBM e BB10 a BB80 foram avaliados o tempo de residência em 50 mL de água destilada por 24 h. Verificou-se que após tal período permaneceram íntegras as amostras BBM e as blendas BB10 e BB20.

4.3 Análise elementar CHNS

Para análise elementar, foi utilizado o Analisador Elementar CHNS/O 2400 série II (Perkin Elmer), o qual possibilita a determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre em materiais orgânicos e de matrizes orgânicas. O teor de oxigênio se obtém por diferença com o teor de voláteis, carbono fixo e cinzas da análise imediata para os referidos materiais. Na Tabela 4 estão apresentados os teores percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre para BBM e BB20.

Tabela 4 – Composição elementar dos materiais BBM e BB20 por CHNS.

Elementos	Amostras	
	BB20	BBM
C	56,4	54,8
H	5,2	4,9
N	0,1	0,6
S	0,6	0,5
O	38	39,1
H/C	0,1	0,1
O/C	0,7	0,7

(a) Fonte: Autor.

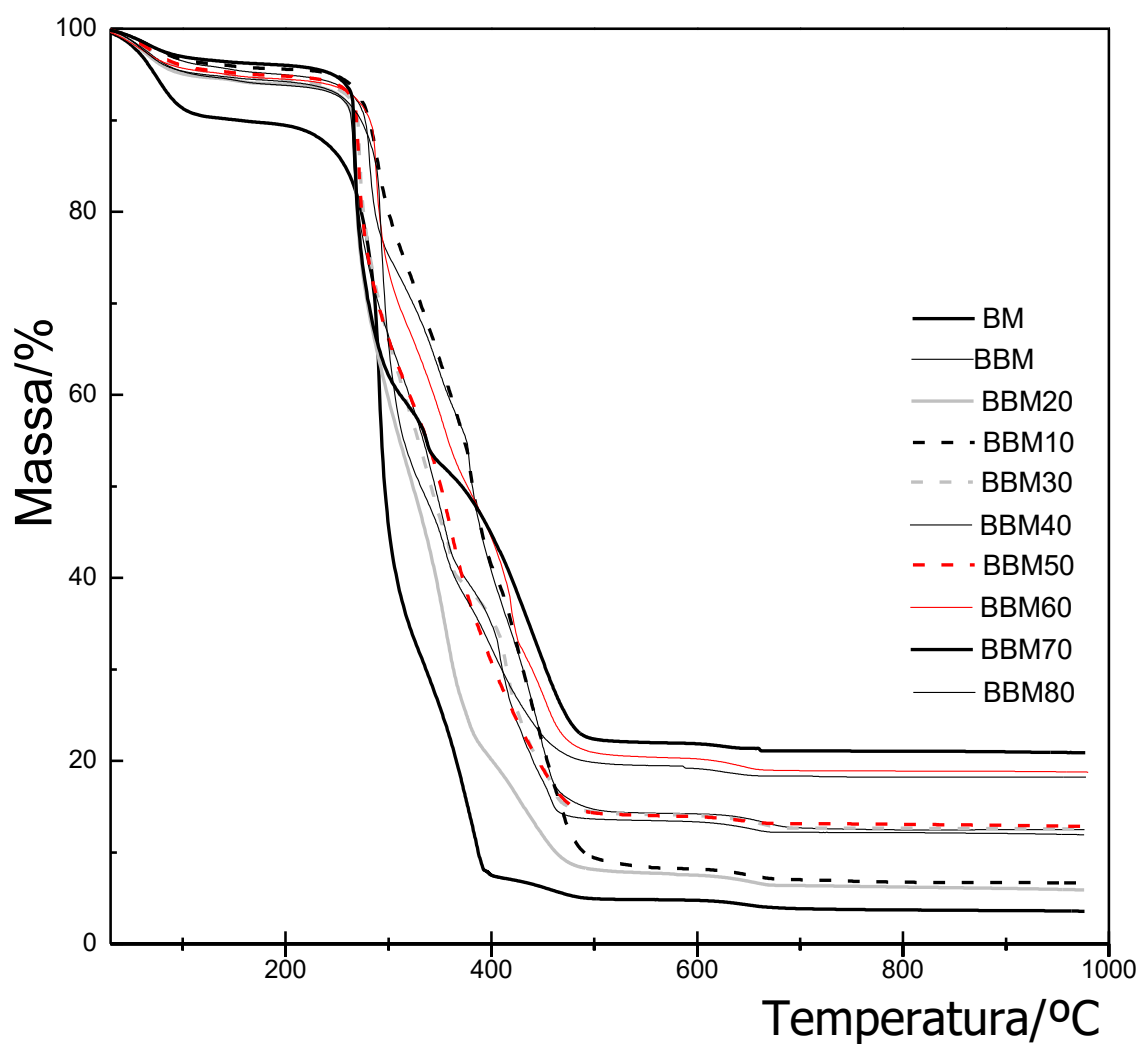
De acordo com (BASU, 2010), a razão H/C e O/C podem ser utilizadas para classificar os combustíveis. As biomassas apresentam alta razão O/C e H/C, enquanto os combustíveis fósseis apresentam baixas razões de O/C e H/C.

As amostras BBM e BB20 apresentaram as mesmas relações O/C e H/C; portanto, provavelmente a mesma possibilidade de gerar calor.

4.4 Caracterização dos biocarvões e dos lodos de decantação úmido (LD) e seco (LDS)

4.5 Avaliação de estabilidade térmica

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por Termogravimetria (TG/DTG). A Figura 11 apresenta curvas TG de amostras de BBM, BB10, BB20, BB30, BB40, BB50, BB60, BB70, BB80 e da biomassa BM, a qual apresenta maior porcentagem de água que o biocarvão individual e as respectivas blends decompondo-se em temperatura menor deixando menos resíduo.

Figura 11 – Curvas TG da BM, BBM, BB10-BB80 em atmosfera de ar a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

(a) Fonte: Autor.

A biomassa (BM) apresenta maior estabilidade térmica que os biocarvões (BBX), aferindo estabilidade para os biocarvões (BB20 a BB50) aumentando o resíduo ao aumentar a porcentagem de lodo, mas não de forma linear.

A Tabela 5 apresenta eventos térmicos para os valores de perda de massa e os

intervalos de temperatura para LD, LDS, BM, BBM e biocarvões das blendas (BB10 a BB80). Verifica-se pelos dados da Tabela 5 que as blendas apresentaram de 44 a 87,2% de perda de matéria orgânica (MO).

A amostra LD apresentou maior estabilidade térmica (198 °C) seguido de BB20 (190 °C) e BB50 e BB60 (187 °C).

O LDS foi o menos estável (161 °C).

Todas as amostras apresentaram perda de umidade variando de 3,9 a 6,6%, já LD apresentou 90,4% de umidade por ser uma amostra que não passou pelo processo de secagem ou de torrefação, como as blendas passaram.

Houve um aumento das cinzas de BB10 a BB80, exceto para BB50, decorrente do aumento da quantidade de lodo nas blendas indo de BB10 até BB80.

A maior perda total de massa foi para BB40 (95,60%).

Tabela 5 – Intervalos de temperaturas °C, variação de massa Δm , %, perda total de massa Δm , %, para as amostras de LD, LDS, BBM e BB10-BB80.

Amostras	$\Delta T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_1, \%$	$\Delta T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_2, \%$	$\Delta T_3, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_3, \%$	Perda de massa total, %
LDS	20-161	6,6	161-500	12,6	500-1000	4,0	23,2
LD	20-198	90,4	198-1000	2,0			92,4
BM	20-173	10,3	173-416	82,6	416-1000	3,6	96,5
BBM	20-184	4,9	184-417	60,4	417-1000	1,8	67,1
BB10	20-181	4,4	181-500	87,2	500-1000	1,6	93,2
BB20	20-190	6,0	190-500	86,0	500-1000	1,7	93,7
BB30	20-185	5,5	185-500	80,2	500-1000	1,6	87,3
BB40	20-177	6,0	177-500	75,8	500-1000	13,8	95,6
BB50	20-187	5,1	187-500	80,8	500-1000	1,2	87,1
BB60	20-187	5,4	187-500	62,5	500-1000	11,6	79,5
BB70	20-184	3,9	184-500	44,0	500-1000	30,0	77,8
BB80	20-165	5,6	165-500	56,8	500-1000	18,0	80,4

(a) Fonte: Autor.

Pelos dados da Tabela 5, o lodo desaguado LD apresentou 90,4% de umi-

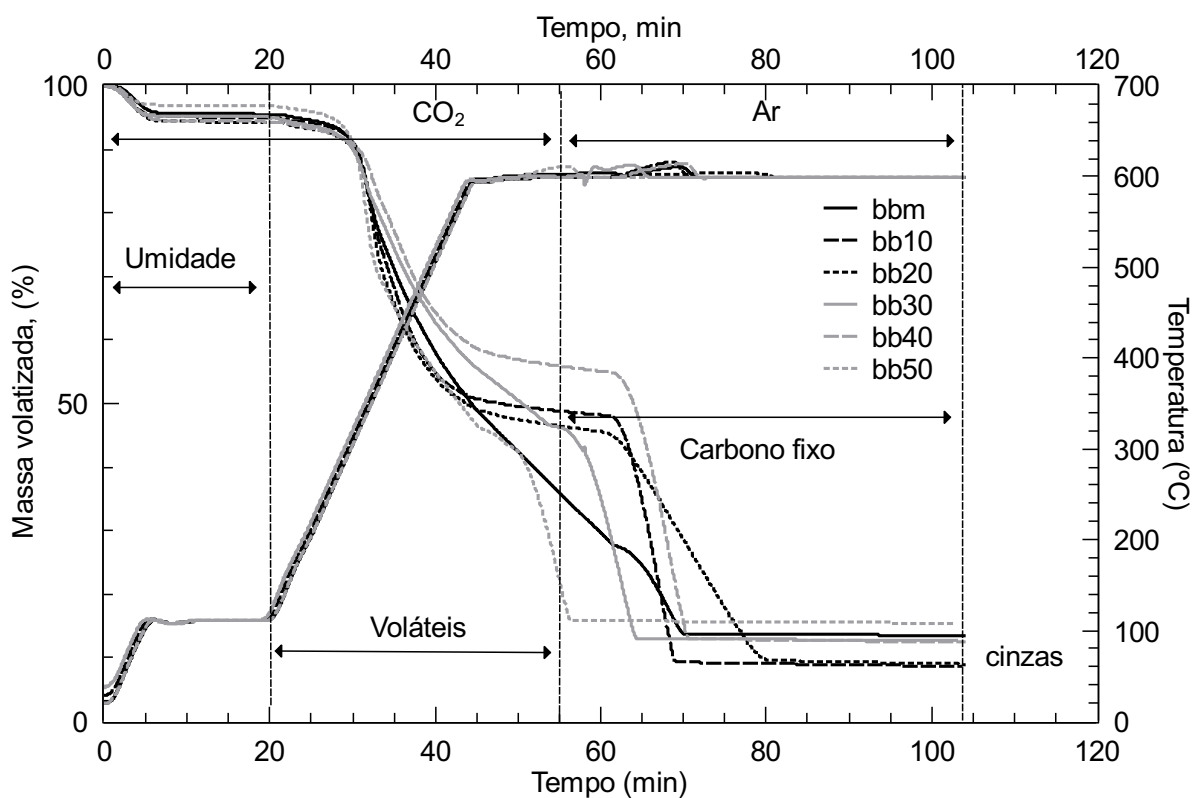
dade depois de filtrado e o lodo seco LDS apresentou 6,6%, próximo ao utilizado por (CAPANA et al., 2009) que foi de 6,3%.

Verifica-se pouca variação de umidade de 4,4 a 6,6% para as blendas quando comparadas a biomassa de poda, no entanto, há uma diminuição significativa da estabilidade dos voláteis e aumento da estabilidade da matéria orgânica, tornado complexa sua decomposição térmica, desdobrando a saída de voláteis e orgânicos em mais etapas.

4.5.1 Análise Imediata

A Figura 12 apresenta curvas termogravimétricas utilizadas para a determinação de Análise Imediata de BBM e as blendas BBM10 a BBM50. Foi feito a análise imediata utilizando BM e suas blendas B10 até B50, e seus biocarvões BBM e BB10 a BB50 porque os biocarvões BB60, BB70 e BB80 não formaram *pellets* e serem quebradiços. .A amostra BBM apresenta menor umidade e menos compostos voláteis, mas ocorre inversão para o BB40 e BB30 apresentando maior carbono fixo e residuo.

Figura 12 – Análise imediata de BBM, BB10-BB50 usando método termogravimétrico.



(a) Fonte: Autor.

Tabela 6 – Percentagem de umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas obtidos pela análise imediata, usando método termogravimétrico para amostras BBM e BB10-BB50.

Amos- tras	$\Delta t_1, \text{min}$	Umi- dade,%	$\Delta t_2, \text{min}$	Volá- teis,%	$\Delta t_3, \text{min}$	Car- bono Fixo,%	Cin- zas,%
BBM	0,0-19,8	4,5	19,8-47,8	50,2	47,8-69,9	31,6	13,7
BB10	0,0-16,8	5,0	16,8-59,6	46,7	59,6-70,6	39,0	9,3
BB20	0,0-20,3	5,7	20,3-59,6	48,6	59,6-79,8	35,9	9,8
BB30	0,0-13,7	4,5	13,7-54,6	48,8	54,6-66,0	33,4	13,3
BB40	0,0-17,6	5,6	17,6-60,4	39,4	60,4-70,7	42,1	13,0
BB50	0,0-17,4	3,1	17,4-43,2	47,2	43,2-56,1	33,1	16,6

(a) Fonte: Autor.

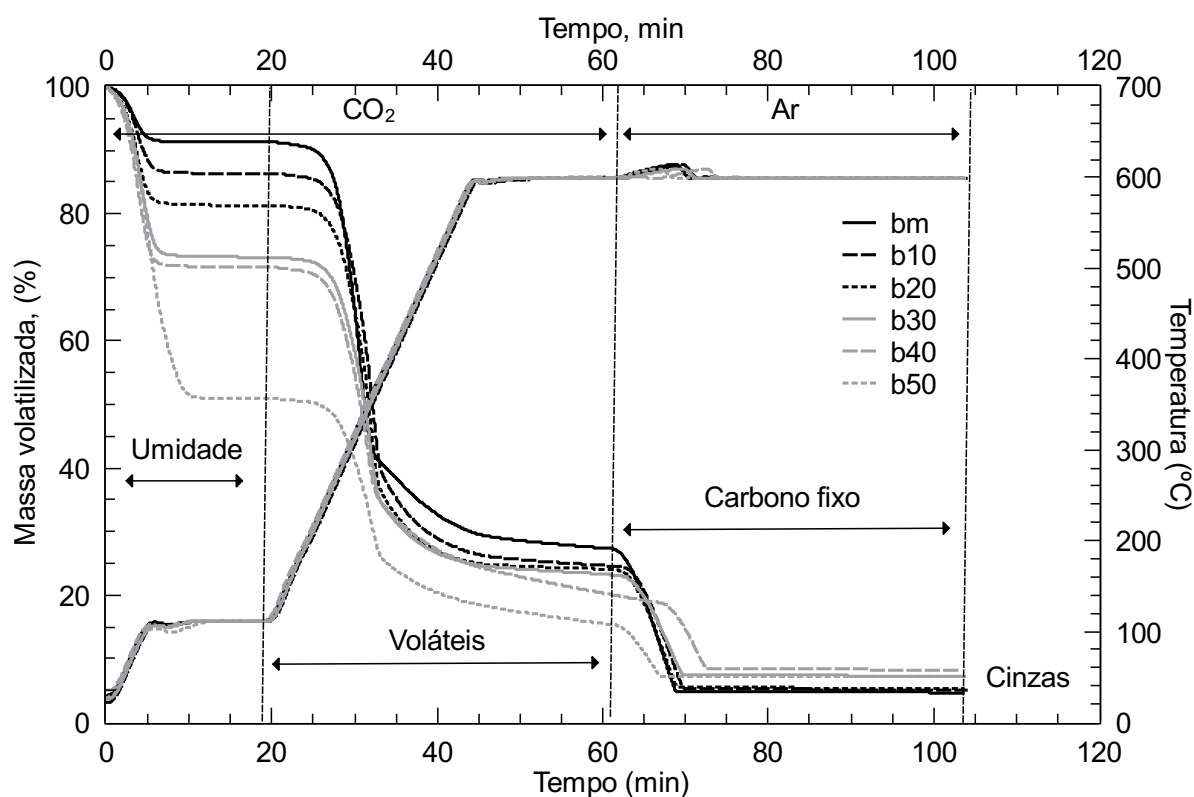
De acordo com a Tabela 6, a quantidade de umidade do biocarvão das blendas varia de 3,1 a 5,7% em massa, enquanto que no biocarvão BBM, o total apresentado foi de 4,5%. O carbono volátil apresentado pelos biocarvões das blendas foi de 39,4 a 48,8%, pouco abaixo do apresentado pelo biocarvão BBM.

O carbono fixo apresentado por BBM biocarvão foi menor que suas blendas.

A adição de lodo à biomassa a princípio, mantém inalterada a perda de umidade (4,5 a 5,7%) para os biocarvões BB10 a BB50.

A Figura 13 apresenta o gráfico da análise imediata de BM e suas blendas sem torra (B10 a B50) e a Tabela 7 os resultados.

Figura 13 – Análise imediata de BM, B10-B50 usando método termo gravimétrico.



(a) Fonte: Autor.

A Tabela 7 apresenta a variação de massa nos respectivos intervalos de temperatura, carbono fixo e cinzas para as amostras BM e B10 a B50.

A amostra BB50 apresenta a menor porcentagem de umidade, mas a maior quantidade de voláteis, menor carbono fixo e cinzas intermediárias. As blendas não seguem uma relação linear com o aumento de lodo de ETA.

Tabela 7 – Percentagem de umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas obtidos pela análise imediata, usando método termogravimétrico para amostras BM e B10-B50.

Amostras	$\Delta t_1, \text{min}$	Umidade, %	$\Delta t_2, \text{min}$	Voláteis, %	$\Delta t_3, \text{min}$	Carbono Fixo, %	Cinzas, %
BM	0,0-18,0	8,8	18,0-60,5	63,9	60,5-69,0	22,5	4,9
B10	0,0-19,7	13,7	19,7-61,4	61,7	61,4-69,9	19,3	5,3
B20	0,0-19,4	18,7	19,4-61,0	57,2	61,0-69,2	18,5	5,5
B30	0,0-19,6	26,9	19,6-61,4	50,0	61,4-69,8	15,7	7,4
B40	0,0-18,9	28,4	18,9-66,4	52,6	66,4-72,5	10,5	8,4
B50	0,0-19,2	49,1	19,2-60,7	35,4	60,7-67,1	8,2	7,3

(a) Fonte: Autor.

Comparado com a análise imediata dos biocarvões, a quantidade de umidade das blendas apresentou-se maior devido ao preparo e subsequente ensaio de cada amostra. As blendas apresentaram diminuição de carbono fixo e aumento de cinzas, devido a menor quantidade de matéria orgânica no lodo ETA e maior quantidade de metais.

Nas blendas B10 até B50 a umidade varia de 13,7 a 49,1%. Isto porque mais lodo adicionado à biomassa BM implica em mais umidade adicionada a amostra.

Comparado com a análise imediata dos biocarvões, Tabela 6, a quantidade de umidade das blendas apresentou-se maior devido ao preparo e subsequente ensaio de cada amostra. Também foi observado uma maior perda de voláteis e menor carbono fixo.

Como pode ser observado nos dados das Tabelas 6 e 7, a adição do lodo à biomassa melhora o produto da torrefação, facilitando a saída de orgânicos (carbono) volátil, mantendo uma estrutura porosa com maior quantidade de carbono fixo, como é o caso de BB20 (35,9%), quando comparado com B20 (18,5%).

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS)

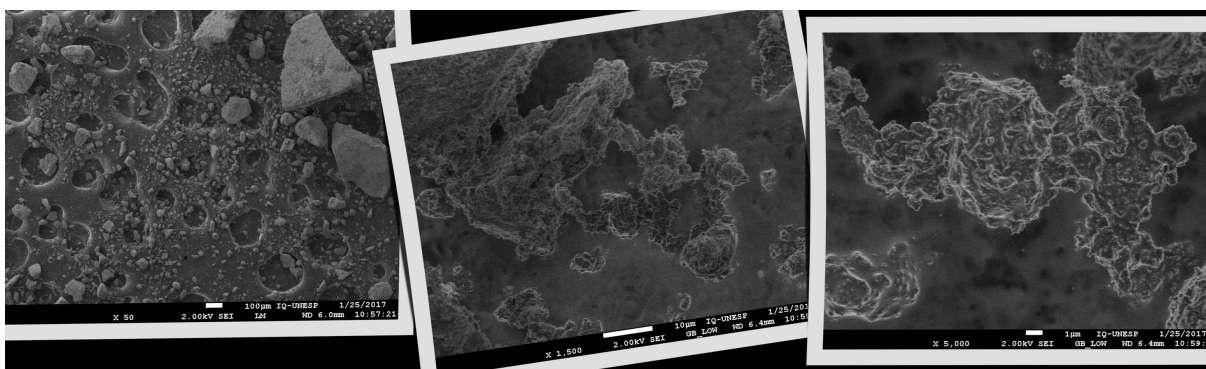
A presença de metais nas amostras de LDS, BBM e B20 foram avaliadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Os elementos encontrados em lodos provenientes de ETA, são principalmente do coagulante utilizado como o Fe do FeCl_3 ou Al do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e elementos provenientes de argilominerais e areia em suspensão como caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, quartzo SiO_2 , hematita FeO_3 , gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, goetita $\text{FeO}(\text{OH})$, muscovita $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e matéria orgânica como algas, bactérias, vírus e partículas orgânica em suspensão (SILVA, 2011).

As Figuras 14, 16 e 18 apresentam as imagens MEV para as amostras LDS, BBM e BB20. A amostra LDS (Figura 14) apresentou morfologia predominantemente não cristalina, a amostra BBM (Figura 16) apresentou distribuição de tamanhos de partículas irregular e a amostra BB20 (Figura 18) apresentou uma estrutura com porosidade aparente e distribuição de tamanho de partículas regular.

A Figura 14 apresenta Espectro por Energia Dispersiva (EDS) do lodo ETA, indicando ferro, alumínio e silício como os elementos de maior proporção.

Figura 14 – Imagens de MEV obtidas da amostra LDS, com resolução de 50X, 1500X e 5000X respectivamente.



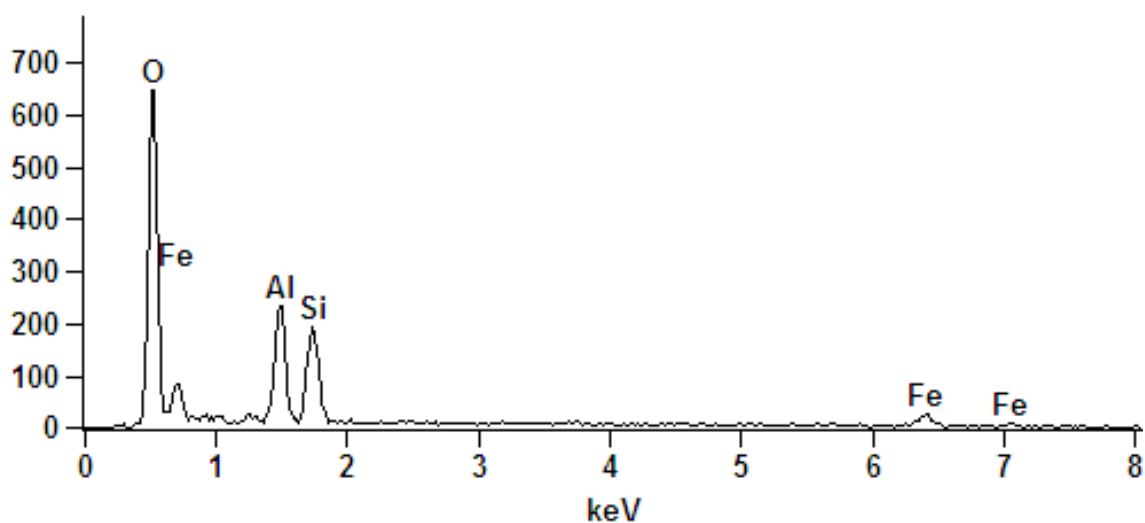
(a) Fonte: Autor.

A Figura 15 apresenta micrografia de lodo ETA com partículas heterogêneas e pouco porosas.

Figura 15 – Composição de metais na superfície de LDS por EDS.

Full scale counts: 646

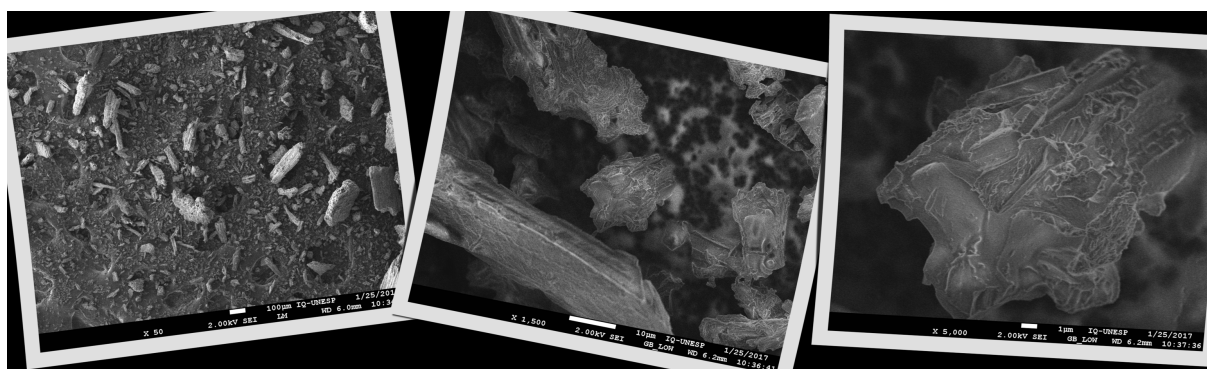
Am4-11(1)_pt1



(a) Fonte: Autor.

A Figura 16 apresenta micrografias de BM com partículas heterogêneas pouco porosas.

Figura 16 – Imagens de MEV obtidas da amostra BBM, com resolução de 50X, 1500X e 5000X respectivamente.



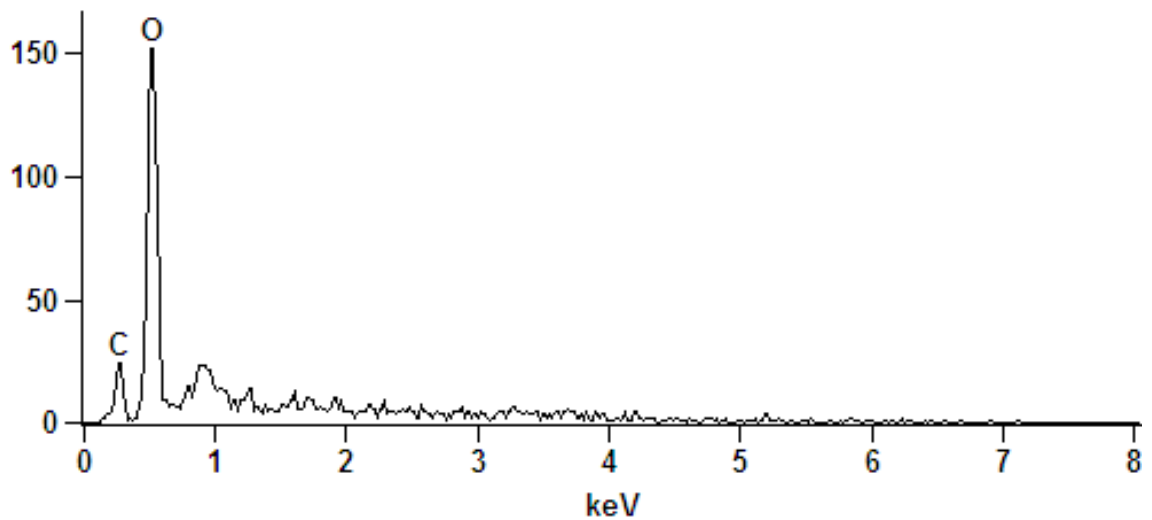
(a) Fonte: Autor.

A Figura 17 apresenta espectros EDS de biocarvão (BM) não detectando metais em sua superfície, apenas carbonos e oxigênio.

Figura 17 – Composição de metais na superfície de BBM por EDS.

Full scale counts: 152

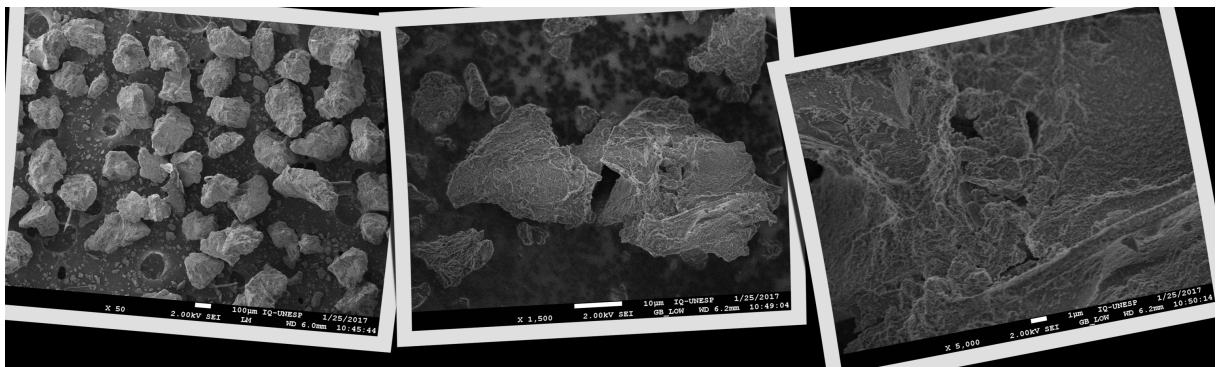
Am2-17(1)_pt1



(a) Fonte: Autor.

A Figura 18 apresenta micrografias MEV da blenda B20, indicando superfícies com partículas homogêneas com maior porosidade que os materiais individuais.

Figura 18 – Imagens de MEV obtidas da amostra BB20, com resolução de 50X, 1500X e 5000X respectivamente.



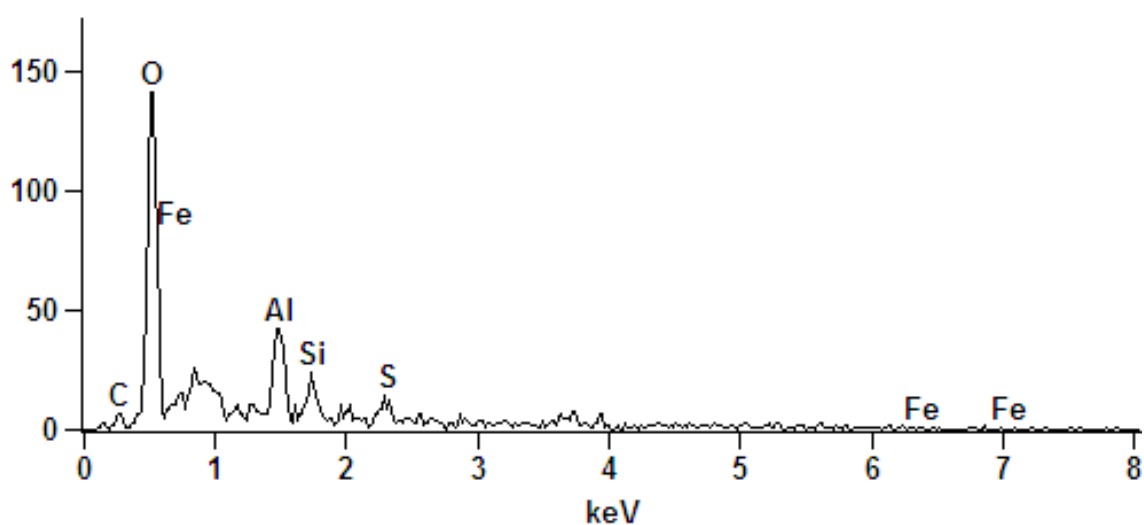
(a) Fonte: Autor.

A Figura 19 apresenta espectros EDS de blendas B20 indicando predominância de metais como alumínio e ferro e elementos como silício, enxofre carbono e oxigênio

Figura 19 – Composição de metais na superfície de BB20 por EDS.

Full scale counts: 142

Am3-16(1)_pt1



(a) Fonte: Autor.

A Tabela 8 sumariza a composição superficial de metais por EDS, que foi obtida por integração dos picos, de acordo com suas intensidades.

Tabela 8 – Teor de elementos na superfície das amostras LDS, LDS^1 , BBM e BB20, por EDS.

ELEMENTOS	AMOSTRAS			
	LDS	LDS^1	BBM	BB20
C		4,4	0,97	
Fe	36	38,1		34,1
Cu		20,6		
Al	16,5	7,2	3,3	13,12
Si	15,0	7,9		6,15
S				4,15
P				3,45
O			37,85	
Ca		15,3		

(a) Fonte: Autor - ¹ - Adaptado de (CAPANA, 2009).

A amostra LDS apresentou um teor de Fe (36%), Al (16,5%) e Si (15,0%) enquanto que (CAPANA et al., 2009) (LDS_1) obtiveram respectivamente 38,1%, 3,3% e 7,9% para a mesma matriz utilizando a técnica analítica EDX (Energia Dispersiva de Raios-X, comumente conhecida como Fluorescência de Raios X). A fonte de ferro e alumínio em LDS é oriunda tanto da utilização do coagulante cloreto férrico ($FeCl_3$) quanto da argila deslocada nos cursos de água superficial e sua diferença em teor, mesmo comparando-se técnicas analíticas diferentes, está sujeito a sazonalidade de chuvas, alterações na qualidade da água e eventual alteração de fornecedor do coagulante.

(CAPANA, 2009) atribuiu ao caráter não cristalino do lodo de ETE à grande quantidade de matéria orgânica presente neste tipo de matriz. Imagens MEV de amostras de materiais carbonáceos ou carvões tendem a apresentar semelhantes características não cristalinas devido ao fato de que tanto carvões, quanto lodos de ETE, possuem grande quantidade de carbono, tal como observado na análise imediata e elementar.

(TORQUATO, 2012) atribuiu à presença de auxiliares de floculação, como a poliacrilamida, a regularidade da distribuição de tamanhos de partículas em lodos de ETE.

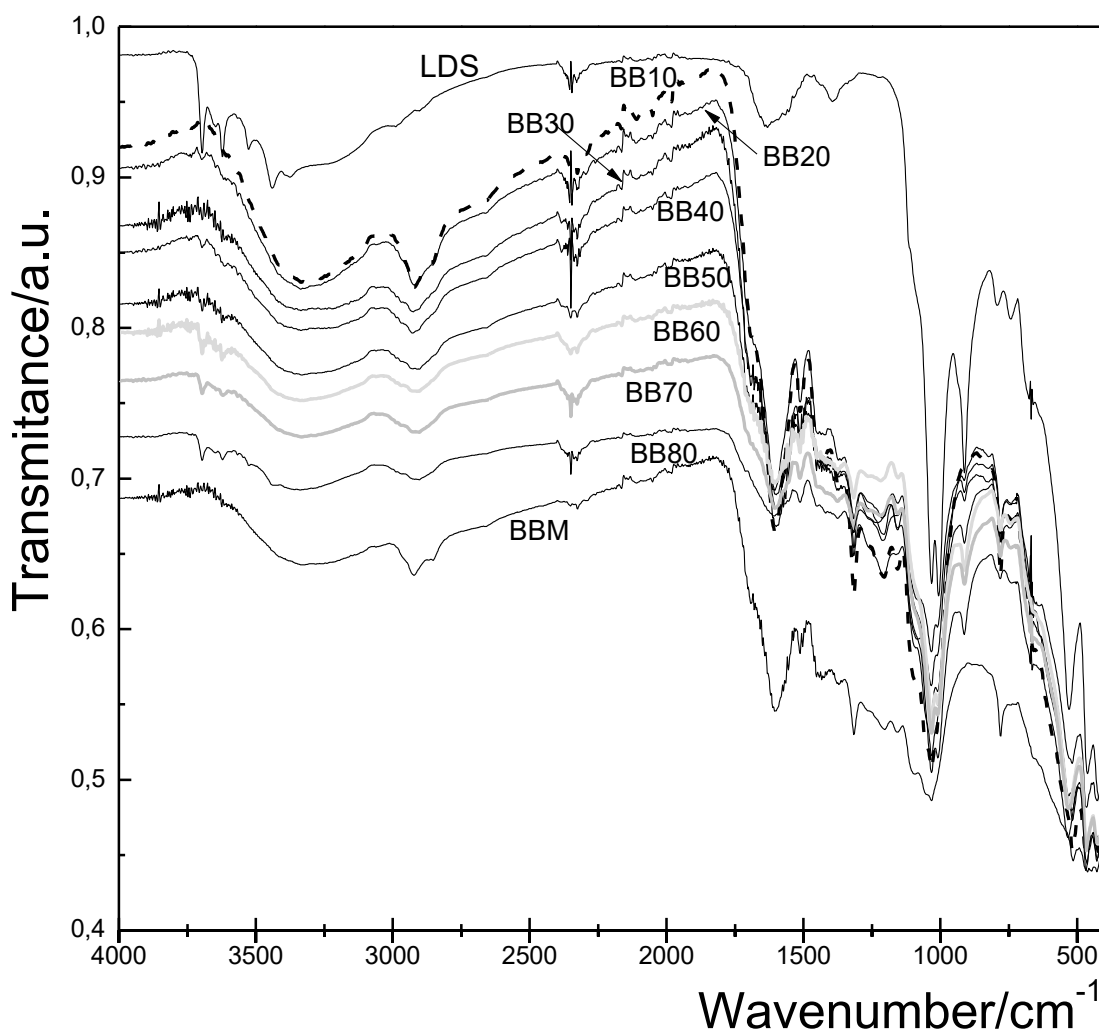
Como demonstrado na análise térmica, LDS apresentou conteúdo carbonáceo baixo e sua mistura com BM para obter BB20 fez com que houvesse melhoria no empacotamento, levando distribuição de tamanho de partículas regular como anteriormente discutido.

4.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho FTIR

O infravermelho é uma ótima ferramenta que combinada com outras técnicas ajuda a desvendar a presença de grupamento químico principalmente em lodo de ETA, material complexo e heterogêneo (SMIDT; BOHM; SCHWANNINGER, 2011)]. As amostras de biocarvão, lodo de ETA e suas blendas foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho das amostras LDS, BM, BBM e BB10-BB80. Os resultados de possíveis grupos funcionais são apresentados na Tabela 9.

Figura 20 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do lodo de decantação seco, biomassa moída, biocarvão da biomassa e suas blendas.



(a) Fonte: Autor - Picos: Adaptado de (CAPANA et al., 2009) para lodos de ETA, (SILVERSTEIN; BASSELER; MORRIL, 2006).

O espectro de absorção no infravermelho de LDS (Figura 20) é semelhante ao obtido por (CAPANA et al., 2009) e (TORQUATO et al., 2016).

O espectro de infravermelho apresenta para o biocarvão de poda urbana (BBM) banda alargada no intervalo de 3070 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} podendo ser atribuídas a vibrações de alongamento do grupamento OH por ponte de hidrogênio com moléculas de água (H-O-H...H) (ZHURAVLEV, 2000). As bandas em 2921 cm^{-1} a 2844 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de alongamento assimétrico do grupamento CH_2 de polissacarídeos de celulose (BECKER et al., 2013). Em 1601 cm^{-1} pode ser atribuído superposição de grupos C=O, C=C e deformação de moléculas de água (H-O-H). As

bandas em 1099 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} corresponde ao grupamento C-O-C e C-OH proveniente de celulose (PARK et al., 2013). Em 779 cm^{-1} corresponde à deformação angular do C-H.

Tabela 9 – Possíveis grupos funcionais e substâncias presentes nas amostras.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Vibração	Grupos funcionais ou possíveis componentes	Referências
3670, 3080	OH e NH	Água e amina, ligações de hidrogênio em fenóis e ácidos ou alcoóis	1,2,3,4
2848, 1456 e 2900	CH	Metileno alifático de ácido húmico ou lignina	1,4
1646	C=O	Amidas e/ou carboxilatos	4
1425 ^a	CO	Carbonatos	1,4
1228	SiO	Sílica	1
875 ^a	FeO	Oxido de ferro	1
707 ^a	CaO	Óxido de cálcio	1

¹ (NAKAMOTO; NAKAMOTO et al., 1977)

² (CANELLAS et al., 2001)

³ (CARDONA; FUENTE, 2002)

⁴ (SMIDT; MEISSL, 2007)

^a somente observado em lodo de ETA(CAPANA, 2009)

(a) Fonte: Autor.

O espectro de infravermelho para o lodo de ETA apresenta as bandas de 3698 cm^{-1} , 3614 cm^{-1} , 3525 cm^{-1} , 3441 cm^{-1} e 3370 cm^{-1} . Essas bandas devem ser atribuídas a grupamento silanóis (Si-OH) da estrutura da sílica com água (Si-OH...OH), e de grupamentos OH em compostos de alumínio e ferro, elementos em maior porcentagens (caulinita, goetita, quartzo, gibsitita e rutilo) (WOLFF et al., 2005). A banda em 1630 pode ser atribuída a superposição de grupos C=C e C=O e deformação de moléculas de água (H-O-H) (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005), em 1036 cm^{-1} corresponde a vibrações de C-H (CH₂). No intervalo de 1000 a 1030 cm^{-1} pode ocorrer superposições de bandas de Si-O-Si e Si-O e em 932 cm^{-1} corresponde a ligação Al-OH da caulinita e as banda 739 e 744 e outras entre 667 cm^{-1} , 529 cm^{-1} e 460 cm^{-1} podem ser interações de ligações Si-O-Al (MAREL; BEUTELSPACHER et al., 1976).

Os espectros de infravermelho para os biocarvões de blendas (BB10 a BB80) indicam que não houve interação entre o biocarvão de poda urbana e lodo de ETA, pois não se visualiza novas bandas ou mesmo deslocamento de bandas, mas apenas aumento de intensidade ao aumentar a massa de lodo de ETA.

Os processos desenvolvidos em uma pirólise ou torrefação de biomassa carbonácea, como resíduos lignocelulósicos, oriundos de plantas, e lodos de ETE e de ETA apresentam uma infinidade de reações orgânicas. Tanto LD quanto BM possuem alto teor de matéria orgânica, fato evidenciado pela presença dos grupamentos OH, NH, CH, C=O e C–O.

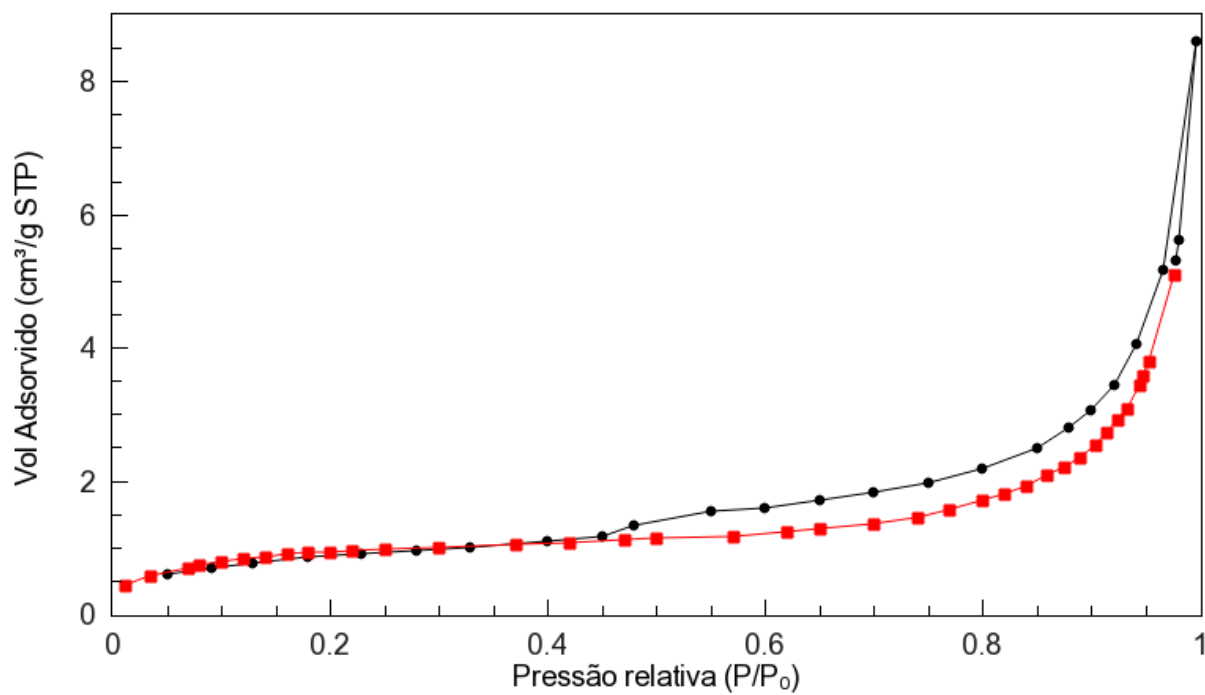
Compostos de silício presentes no lodo de decantação seco não apresentaram sinais nas suas blendas com biocarvão de biomassa, uma vez que a sua quantidade fora muito reduzida em relação à biomassa empregada, visto o fato de o lodo empregado apresentar apenas 10% de material sólido o qual foi agregado à biomassa.

4.8 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio - determinação de área superficial específica

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os gráficos das isotermas de sorção-dessorção de nitrogênio para as amostras BBM, BB20 e CM.

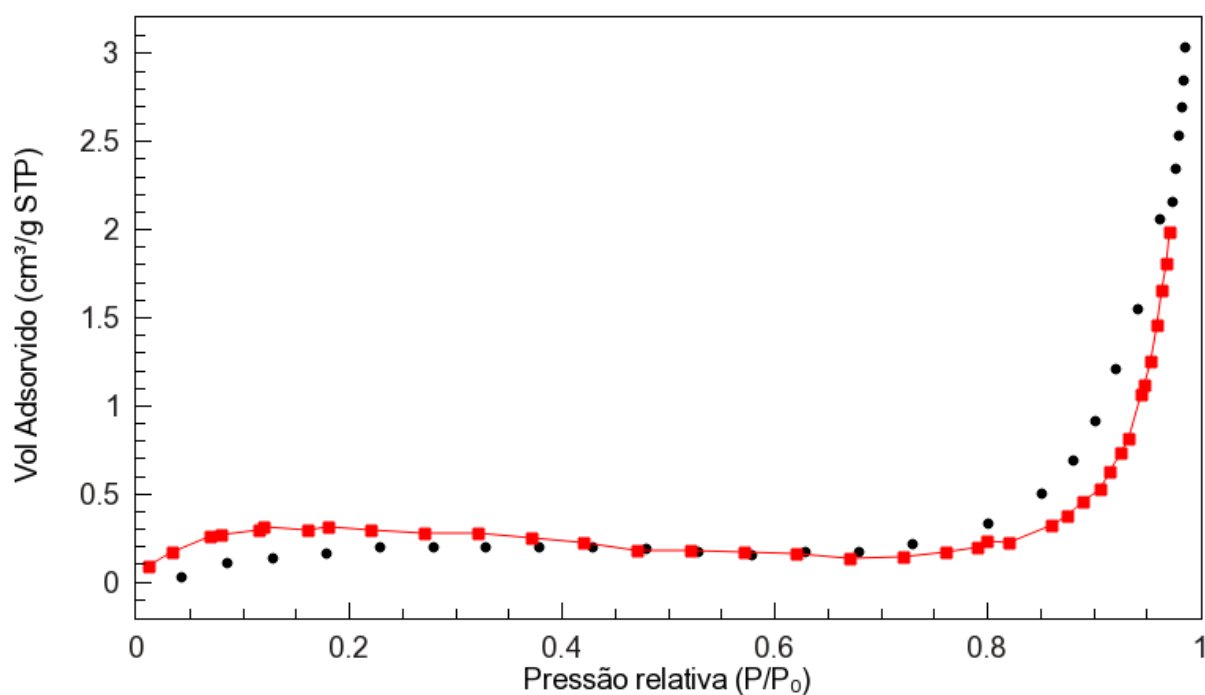
As isotermas de adsorção/dessorção de N₂, Figuras 21 e 22 apresentam baixa dessorção a baixas temperaturas, um indicativo da baixa existência de microporos ou um material macroporoso.

Figura 21 – Isoterma de Sorção/Dessorção de nitrogênio - BBM.



(a) Fonte: Autor.

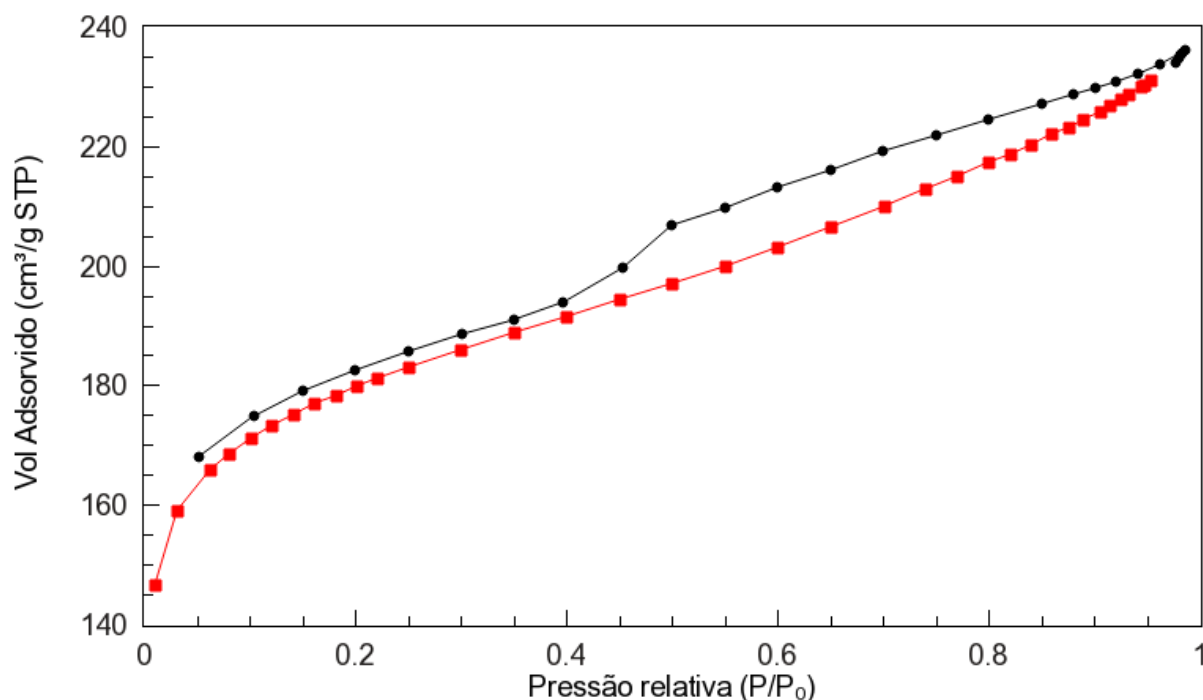
Figura 22 – Isotherma de sorção/dessorção de nitrogênio - BB20.



(a) Fonte: Autor.

A Figura 23 de adsorção/dessorção de N₂ apresenta alta adsorção a baixa pressão, com aumento gradativo com aumento da pressão, indicativo da existência de microporos.

Figura 23 – Isoterma de sorção/dessorção de nitrogênio - CM.



(a) Fonte: Autor.

De acordo com as Figuras das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, BBM e BB20 apresentaram perfil de material mesoporoso e CM microporoso. A característica de mesoporosidade está associada ao uso de baixas temperaturas no tratamento térmico, enquanto que microporosidade o uso de altas temperaturas.

A Tabela 10 apresenta os resultados de S_{BET} , volume e tamanho total de poros. Como esperado, o carvão ativado comercial CM apresentou S_{BET} elevado ($558,6240\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e valores muito baixos para BBM, BB20 e CANT.

Tabela 10 – Características da estrutura porosa das amostras BBM, BB20, CANT, CM.

Amostras	S_{BET} , m^2g^{-1}	Volume total de poros, cm^3g^{-1}	Tamanho médio de poros, Å
BBM	1,3366	0,003217	169,9692
BB20	0,7942	0,004307	389,1278
CANT	3,1581	0,012400	272,9011
CM	558,6240	0,166596	38,3247

(CHENG et al., 2013) obtiveram S_{BET} DE $168,270\text{m}^2\text{g}^{-1}$, volume total de poros

de $0,157 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e tamanho médio de poros de $37,30 \text{ \AA}$ pirolisando lodo de esgoto e biomassa a temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e tempo de residência de 15 min.

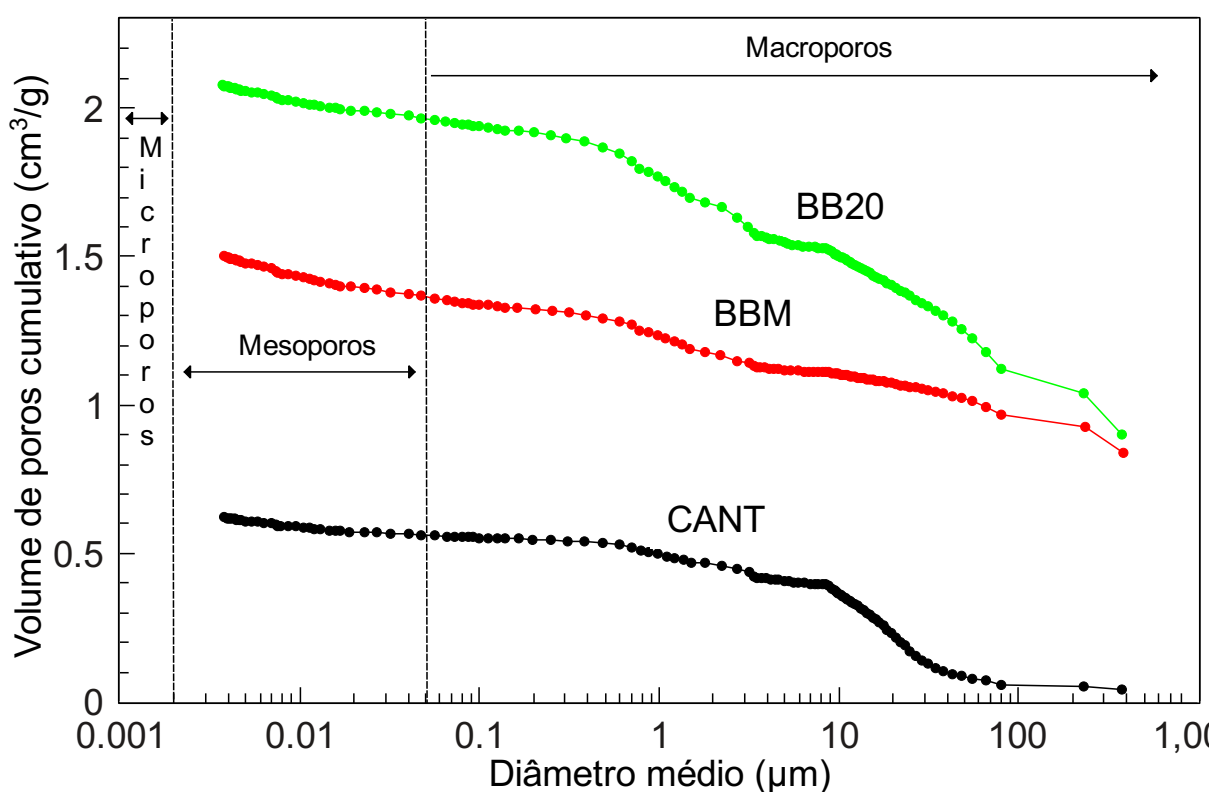
(YALÇIN et al., 2000) obteve S_{BET} de $480,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume total de poros de $1,3652 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e tamanho médio de poros de $44,00 \text{ \AA}$ pirolisando casca de arroz impregnada com 10% de ZnCl_2 à temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

A baixa área de superfície apresentada por BBM, BB20 se deve provavelmente ao fato de que a temperatura de torrefação de $260 \text{ }^\circ\text{C}$ não foi suficiente para ativação da porosidade de superfície.

4.9 Porosidade por intrusão de mercúrio em capilar - MICP

A Figura 24 apresenta o volume cumulativo total de poros por MICP das amostras BBM, BB20 e CANT em função do diâmetro destes.

Figura 24 – Volume cumulativo.

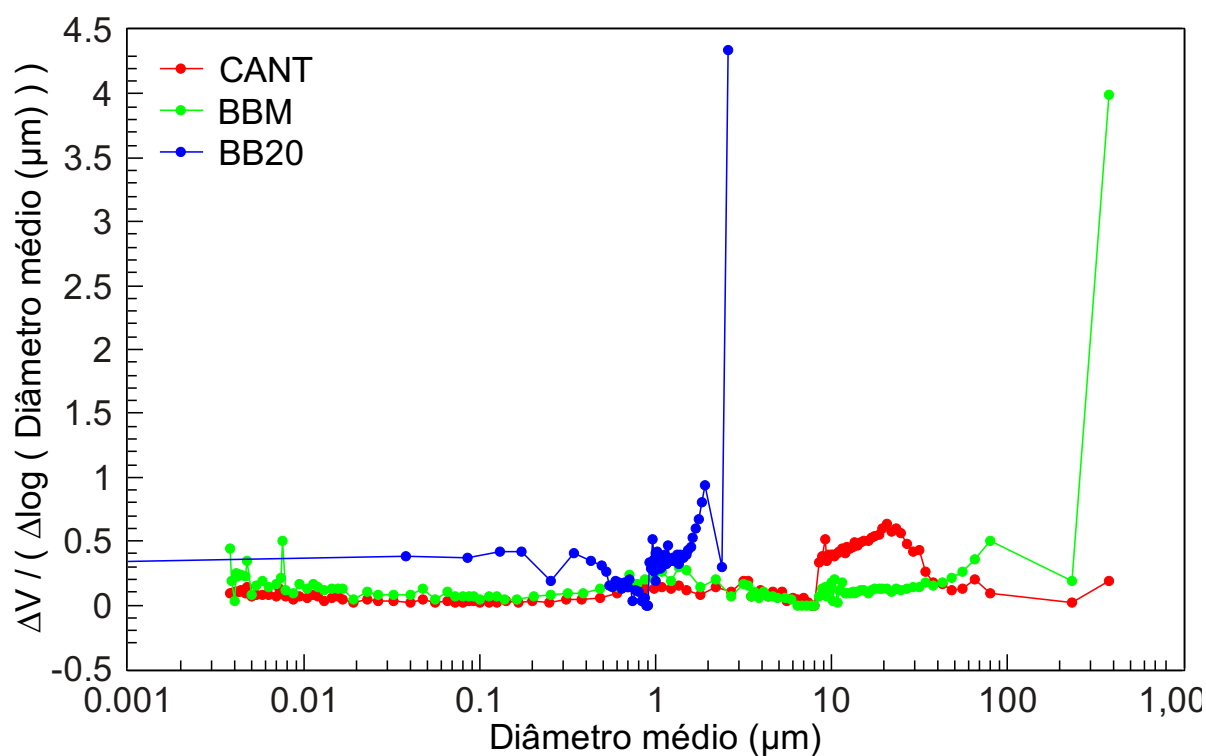


(a) Fonte: Autor.

A Figura 25 apresenta os resultados de distribuição de tamanho de poros em

função do diâmetro destes, sendo o biocarvão BB20 o que apresentou maior volume cumulativo devido à maior quantidade de poros menores em relação a BBM e CANT.

Figura 25 – Distribuição de porosidade.



(a) Fonte: Autor.

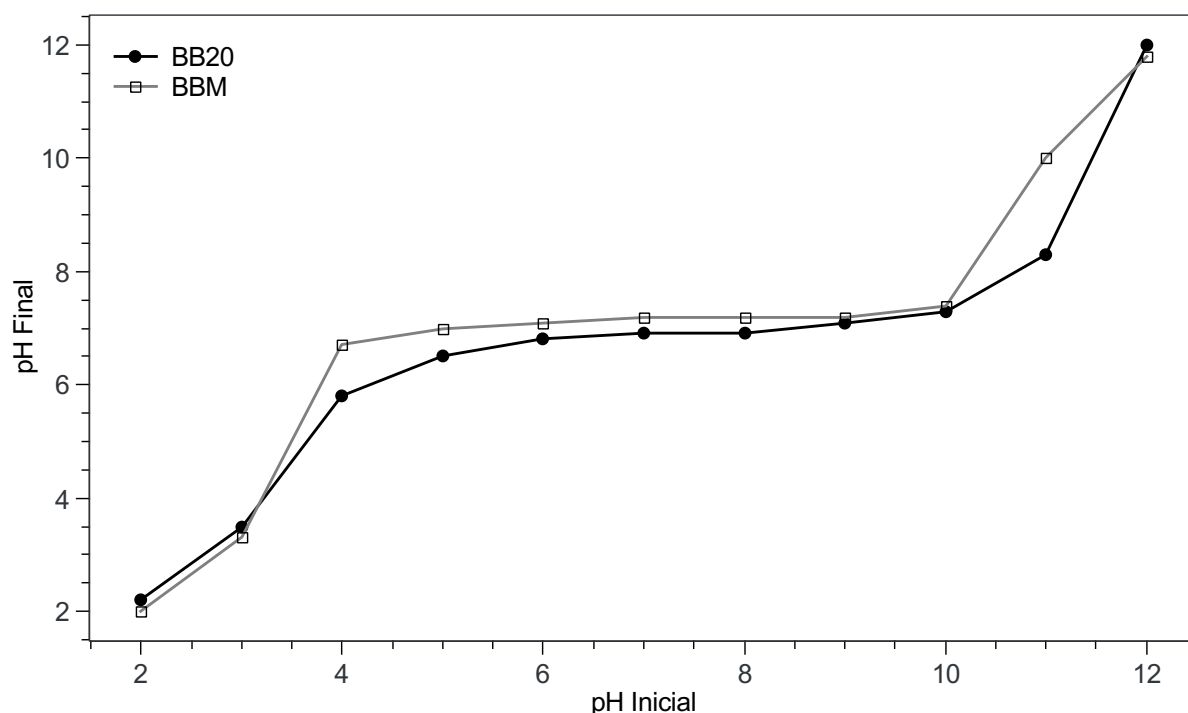
O biocarvão BB20 apresentou maior valor de volume cumulativo de poros no intervalo de 0,001 μm a 1,25 μm com máximos entre 1 e 1,25 μm pelo método MICP, corroborando na interpretação do método já consagrado adsorção/dessorção de nitrogênio.

BBM uma faixa mais extensa (0,001 μm a 120,0 μm) com máximos entre 100 e 120 μm e CANT (0,001 μm a 160,0 μm) com máximos entre 10 e 100 μm.

4.10 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O Ponto de carga zero (PCZ) (Figura 26) foi determinado no mesmo experimento de adsorção, utilizando o teste dos 11 pontos, descrito por (GUILARDUCI et al., 2006) (REGALBUTO; ROBLES, 2004). Foram avaliadas as amostras BBM e BB20 (Tabela 11).

Figura 26 – Teste dos 11 pontos para os biocarvões BBM e BB20.



(a) Fonte: Autor.

Tabela 11 – Ponto de carga zero (PCZ) dos biocarvões BB20 e BBM na faixa de pH 2,0 a 12,0.

Biocarvoes	pH
BBM	7,11 ± 0,22
BB20	6,75 ± 0,49

(a) Fonte: Autor.

Ambas as amostras BBM e BB20 tendem a um pH próximo a 7,0, sendo a amostra BBM contida na faixa de (pH 4,0 a 10,0) e BB20 na faixa de pH (4,0 a 11,0), demonstrando estender-se mais para o pH alcalino. (GUILARDUCI et al., 2006) obteve um PCZ de 6,5 na adsorção do fenol em meio alcalino. A mínima diferença entre PCZ e o pH final do meio aquoso na faixa de pH entre 4,0 e 11,0 sugere que a superfície dos biocarvões BBM e BB20 tem superfície anfótera neste intervalo, podendo ter aplicação neste intervalo de pH (NUNES, 2014).

4.11 pH e condutividade

As medidas de pH e condutividade de biocarvões são muito importantes para verificar como estes se comportarão em meio aquoso.

A Tabela 12 apresenta os resultados das medições de pH e condutividade dos pélites BB10 a BB40.

Tabela 12 – pH e condutividade elétrica dos *pellets* dos biocarvões BB10, BB20, BB30 e BB40 em água deionizada.

<i>pellets</i> das amostras	pH	condutividade, $\mu\text{S cm}^{-1}$
BB10	7,70 \pm 0,02	460,00 \pm 0,10
BB20	7,70 \pm 0,01	490,00 \pm 0,10
BB30	7,50 \pm 0,02	240,00 \pm 0,10
BB40	7,50 \pm 0,05	290,00 \pm 0,10

(a) Fonte: Autor.

Condutividade mais alta foi apresentada por BB10 e BB20, e mais baixa para BB30 e BB40.

Os *pellets* de biocarvão BB30 e BB40 não se mostraram estáveis em adição de água deionizada e a condutividade elétrica referente a estes apresentou-se menor que os demais, no entanto, tal material seria facilmente carregado em um leito filtrante em uma estação de tratamento de água pelo simples fato de se desintegrar (Tabela 12).

Amostras de biocarvão BB10 e BB20 foram adicionadas em amostras de água decantada, cuja condutividade elétrica é $340 \mu\text{S cm}^{-1}$ e gradativamente sua condutividade diminuiu, para respectivamente $300,280 \mu\text{S cm}^{-1}$ bem como o pH que baixou de 9,5 para 8,3, possivelmente por possuir ferro e alumínio na forma de óxido e formar seus respectivos hidróxidos na superfície do carvão, consumindo íons hidróxido do meio.

4.12 Densidade aparente

A Tabela 13 apresenta os resultado da determinação da densidade aparente para os *pellets* de BM, BBM, BB10 e BB20.

Tabela 13 – Densidade aparente dos *pellets* dos biocarvões BM, BBM, BB10 e BB20.

<i>pellets</i>	densidade, g cm ⁻³
BM	1,10 ± 0,02
BBM	0,90 ± 0,01
BB10	0,80 ± 0,01
BB20	0,90 ± 0,01

(a) Fonte: Autor.

Os *pellets* dos biocarvões BBM e BB20 apresentaram densidade igual (0,9 g cm³).

Os biocarvões BB50 a BB80 não formaram *pelletss* coesos. Esta falta de estabilidade das blendas partindo de 30 a 80% de lodo de decantação constitui como característica não desejável para uso do material como um filtrante.

Todos os *pellets* e as medições foram feitos em triplicata e reportados os valores médios.

A Tabela 14 apresenta os resultados de densidade aparente das amostras BM, BBM, BB10 e BB20.

Tabela 14 – Densidade aparente dos biocarvões de BBM, BB10, BB20 e BB30.

biocarvões	densidade, g cm ⁻³
BBM	0,20 ± 0,02
BB10	0,30 ± 0,01
BB20	0,30 ± 0,02
BB30	0,30 ± 0,01

(a) Fonte: Autor.

Após a torrefação, a adição de lodo aumentou a densidade dos *pellets* mesmo após a perda considerável de carbono fixo e volátil que este proporciona nesta etapa, no entanto, sem a peletização, a densidade dos mesmos biocarvões é maior nas blendas do que no biocarvão puro (BBM).

4.13 Avaliação da adsorção

Procedimentos analíticos de adsorção são uma ferramenta para avaliar a adequação de materiais adsorventes a remoção de um determinado analito ou espécie de interesse. Para remoção de corantes, a quantificação por espectrofotometria UV-Vis é muito utilizada por ser uma técnica de leitura rápida e acessível (IP; BARFORD; MCKAY, 2010).

A Tabela 15 apresenta os resultados para a capacidade de adsorção q_e (mg g^{-1}) e eficiência de remoção ER (%) para BBM, BB20, AC e CM.

Como verificado na Tabela 15, cada grama do biocarvão BB20 é capaz de adsorver 13,7 mg de azul de metileno por grama de adsorvente em uma solução 40 mg L^{-1} em 3 horas e meia, muito abaixo de sua contraparte comercial, CM, que adsorveu totalmente em 30 minutos o corante e levemente acima do carvão antracitoso, cujo resultado foi de $11,1 \text{ mg g}^{-1}$.

O biocarvão BBM foi o terceiro melhor resultado (12,0 mg), abaixo de BB20 e AC (11,1 mg).

Após 24h, a capacidade de adsorção máxima, q_m (mg g^{-1}), foi de 29,4 mg (BB20), 30,8 mg (BBM) e 15,6 mg (AC).

(CHENG et al., 2013) obtiveram q_e ($16,75 \text{ mg g}^{-1}$) em 240 min com seus carvões ativados obtidos em pirólise sob altas temperaturas (800°C). (MUPA; RUTSITO; MUSEKIWA, 2016) obtiveram q_e ($44,13 \text{ mg g}^{-1}$) em 60 min, (LIU et al., 2012) obtiveram q_e ($12,04 \pm 0,41 \text{ mg g}^{-1}$) em 60 min.

BBM obteve rápida adsorção nos primeiros 60 minutos e foi ultrapassado por BB20.

Tabela 15 – Capacidade de adsorção e eficiência de remoção dos biocarvões BBM, BB20, carvão antracitoso AC e o carvão ativado comercial CM.

$q_e(\text{mg g}^{-1})$				
t/min	BBM	BB20	AC	CM
30	4,40±0,03	1,50±0,01	7,80±0,01	38,80±0,02
60	6,90±0,01	5,90±0,02	8,10±0,02	39,90±0,02
90	7,00±0,03	8,40±0,01	8,70±0,02	39,90±0,01
120	8,40±0,01	10,20±0,02	9,00±0,02	39,90±0,01
150	10,50±0,02	11,60±0,01	9,00±0,01	39,90±0,02
180	11,40±0,01	12,80±0,01	10,30±0,02	39,90±0,02
210	12,00±0,01	13,70±0,02	11,10±0,02	39,90±0,01
1440	30,80±0,02	29,40±0,01	15,60±0,02	39,90±0,02

$ER\%$				
t/min	BBM	BB20	AC	CM
30	4,10±0,09	0,10±0,03	17,80±0,03	97,10±0,06
60	17,30±0,03	0,30±0,06	18,50±0,06	99,90±0,06
90	17,50±0,09	25,30±0,03	19,90±0,06	99,90±0,03
120	21,10±0,03	28,10±0,06	20,50±0,06	99,90±0,03
150	26,30±0,06	31,90±0,03	20,50±0,03	99,90±0,06
180	28,50±0,03	32,10±0,03	23,50±0,06	99,90±0,06
210	30,10±0,03	35,90±0,06	25,30±0,06	99,90±0,03
1440	77,00±0,06	73,50±0,03	35,60±0,06	99,90±0,06

(a) Fonte: Autor.

A Tabela 16 apresenta os resultados de adsorção de MB nas concentrações de 10, 20 e 40 mg L⁻¹ pelo biocarvão BB20, sem lavagem prévia.

Tabela 16 – Adsorção de azul de metileno após 24 horas em biocarvão BB20 sem lavagem prévia.

Concentração, mg L ⁻¹	ER%	q _e mg g ⁻¹
10,0	87,10±0,06	8,70±0,02
20,0	60,80±0,03	12,20±0,01
40,0	19,40±0,03	7,80±0,01

(a) Fonte: Autor.

Os resultados não foram consistentes, sendo q_e (mg g⁻¹) por volta de 10 mg g⁻¹, não importando o aumento da concentração do corante MB.

A Tabela 17 apresenta os resultados de adsorção de MB nas concentrações de 10, 20 e 40 mg L⁻¹ pelo biocarvão BB20 após lavagem prévia.

Tabela 17 – Adsorção de azul de metileno após 24 horas em biocarvão BB20 e lavagem.

Concentração, mg L ⁻¹	ER%	q _e mg g ⁻¹
10,0	72,00±0,06	7,20±0,02
20,0	38,50±0,04	7,70±0,01
40,0	73,50±0,03	29,90±0,01

(a) Fonte: Autor.

Após a lavagem dos biocarvões houve aumento de q_e de 7,8 para 29,9 mg g⁻¹. A influência da lavagem nas concentrações de 10 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹ nula, considerando a magnitude dos resultados antes da lavagem, indicando possibilidade de que os poros ou sítios de ligação foram liberados na lavagem.

Desta forma a falta de lavagem prévia dos biocarvões pode levar a resultados não confiáveis, e superestimar ou subestimar as capacidades de adsorção dos biocarvões, devido à subprodutos da torrefação e ou pirólise (CHENG et al., 2013).

A Tabela 18 apresenta os resultados de adsorção de MB nas concentrações de 10, 20 e 40 mg L⁻¹ pelo carvão antracitoso (CANT) após lavagem prévia.

Tabela 18 – Adsorção de azul de metileno após 24 horas em carvão antracitoso e lavagem.

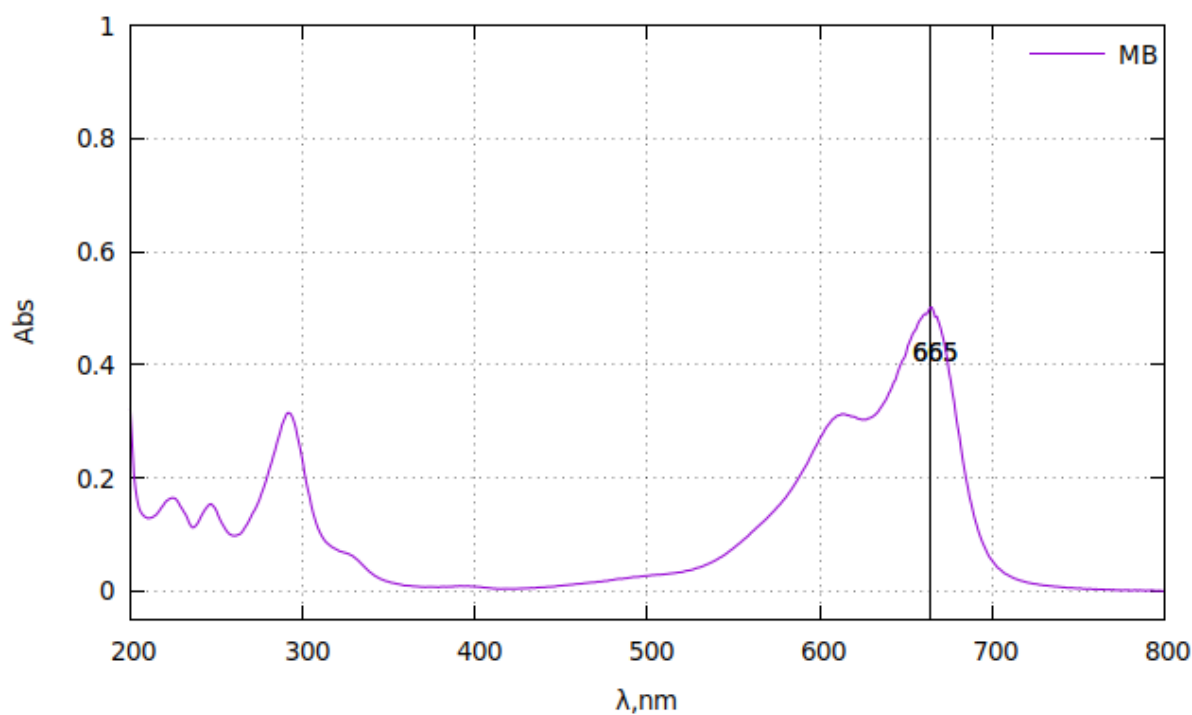
Concentração, mg L ⁻¹	ER%	q_e mg g ⁻¹
10,0	100,00±0,03	10,00±0,01
20,0	67,50±0,06	18,10±0,02
40,0	35,10±0,04	15,30±0,01

(a) Fonte: Autor.

O carvão CANT, utilizado em leitos filtrantes de ETAs apresentou o menor resultado de q_e (15,3 mg g⁻¹) comparado com as outras amostras testadas. O carvão antracitoso, embora não apresente um desempenho excepcional, é de fácil aquisição, tem preço competitivo e há uma boa oferta de fornecedores do mesmo.

A Figura 27 apresenta o espectro UV-Vis do azul de metileno (MB) em solução aquosa, apresentando um máximo de absorvância em 665nm, corresponde à sua forma protonada MB⁺ (CENENS; SCHOONHEY, 1988) antes de qualquer contato com adsorventes.

Figura 27 – Espectro de absorção UV-Vis de solução padrão aquosa de azul de metileno 40 mg L^{-1} .

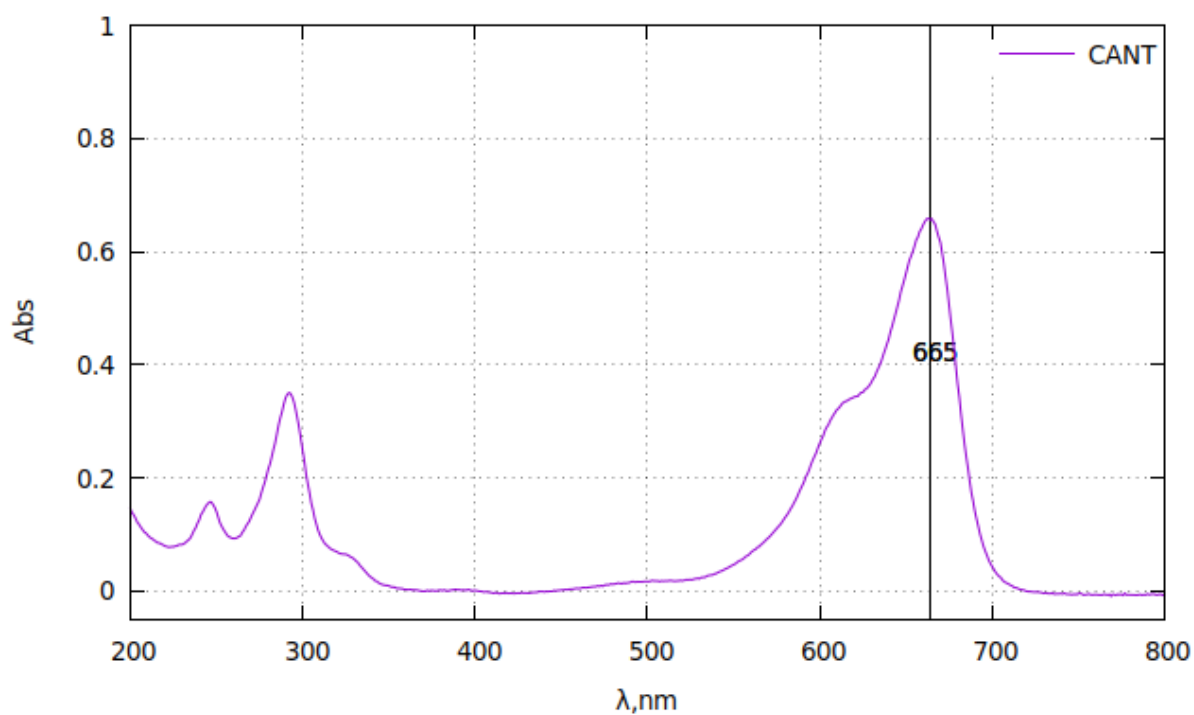


(a) Fonte: Autor.

Obtendo-se os espectros após os experimentos de adsorção, é possível inferir a ocorrência de adsorção de MB pelo adsorvente através da diminuição da absorbância em 665 nm .

A Figura 28 apresenta o espectro UV-Vis do azul de metileno (MB) em solução aquosa (40 mg L^{-1}) após adsorção em carvão antracitoso, sem alteração do espectro deste, indicando adsorção devido atenuação da absorbância característica em 665 nm .

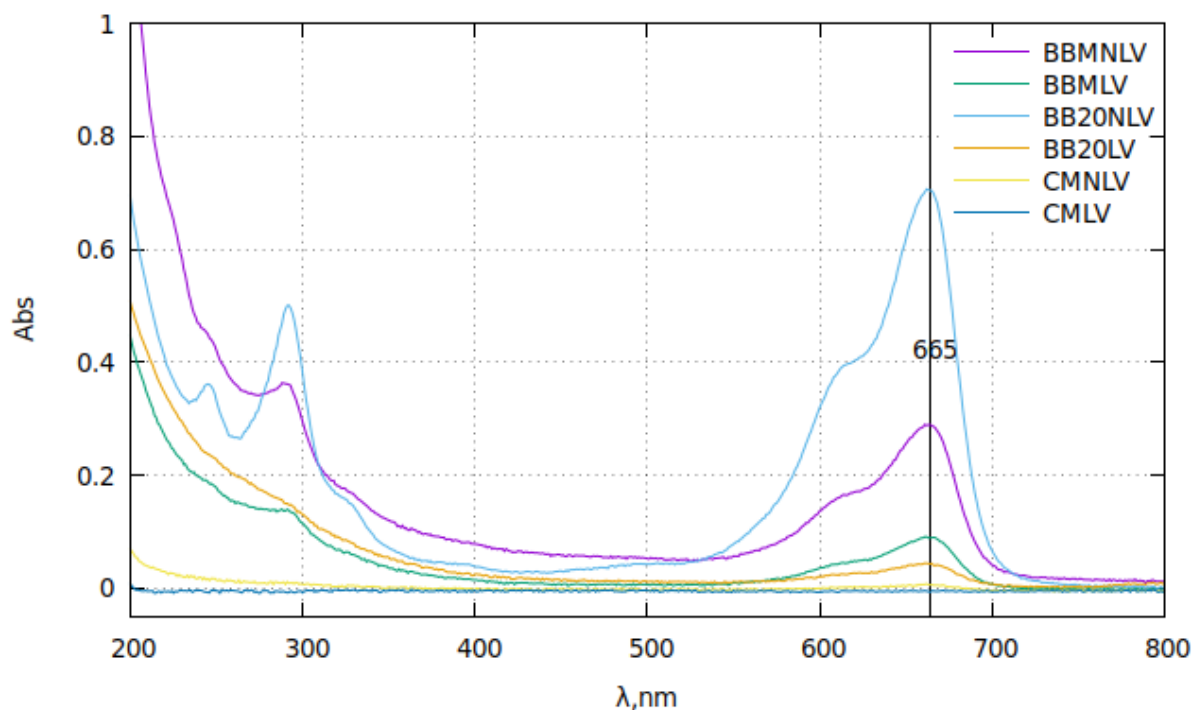
Figura 28 – Espectro de absorção UV-Vis de solução padrão aquosa de azul de metileno 40mg L^{-1} após adsorção em carvão CANT.



(a) Fonte: Autor.

A Figura 29 apresenta o espectro UV-Vis do azul de metileno (MB) em solução aquosa (40mg L^{-1}) após adsorção nos carvões BBM, BB20 e CM antes e após lavagem.

Figura 29 – Comparativo da adsorção solução de azul de metileno 40 mg L^{-1} nos biocarvões BBM, BB20 e CM antes (NLV) e após (LV) a lavagem com água deionizada.



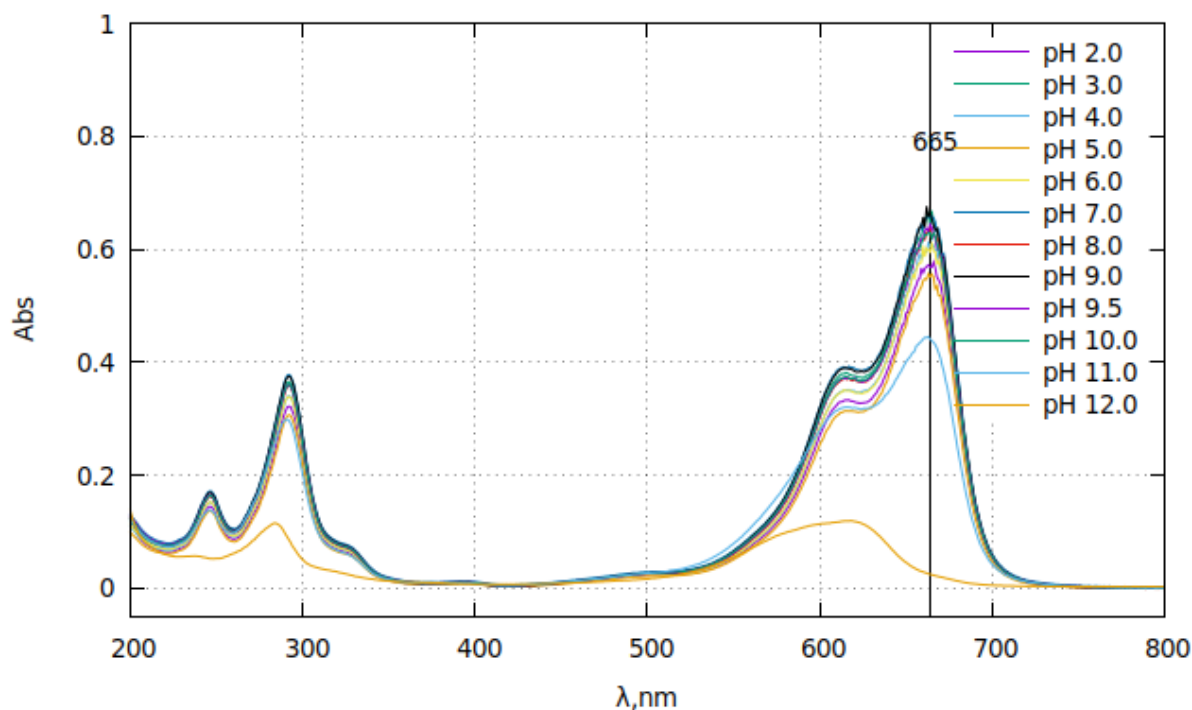
(a) Fonte: Autor.

Acima (Figura 29), pode ser observado uma melhora no desempenho da adsorção do azul de metileno nos biocarvões BBM, BB20 e CM, antes e depois da lavagem, possivelmente devido a liberação de sítios de adsorção ocupados por material não incorporado no momento da torrefação, como já discutido anteriormente.

O carvão comercial CM apresenta uma adsorção quase total do corante, provavelmente por possuir porosidade elevada e também por possuir uma S_{BET} de $558,6240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A Figura 30 apresenta o espectro UV-Vis do azul de metileno (MB) em solução aquosa (40 mg L^{-1}) e condições variadas de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 9,5, 10, 11 e 12) antes da adsorção nos carvões BBM, BB20 e CM lavados.

Figura 30 – Espectro de absorção UV-VIS das soluções em branco (antes de qualquer contato com o biocarvão) de azul de metileno 40 mg L^{-1} em diferentes pHs iniciais antes dos ensaios de adsorção.

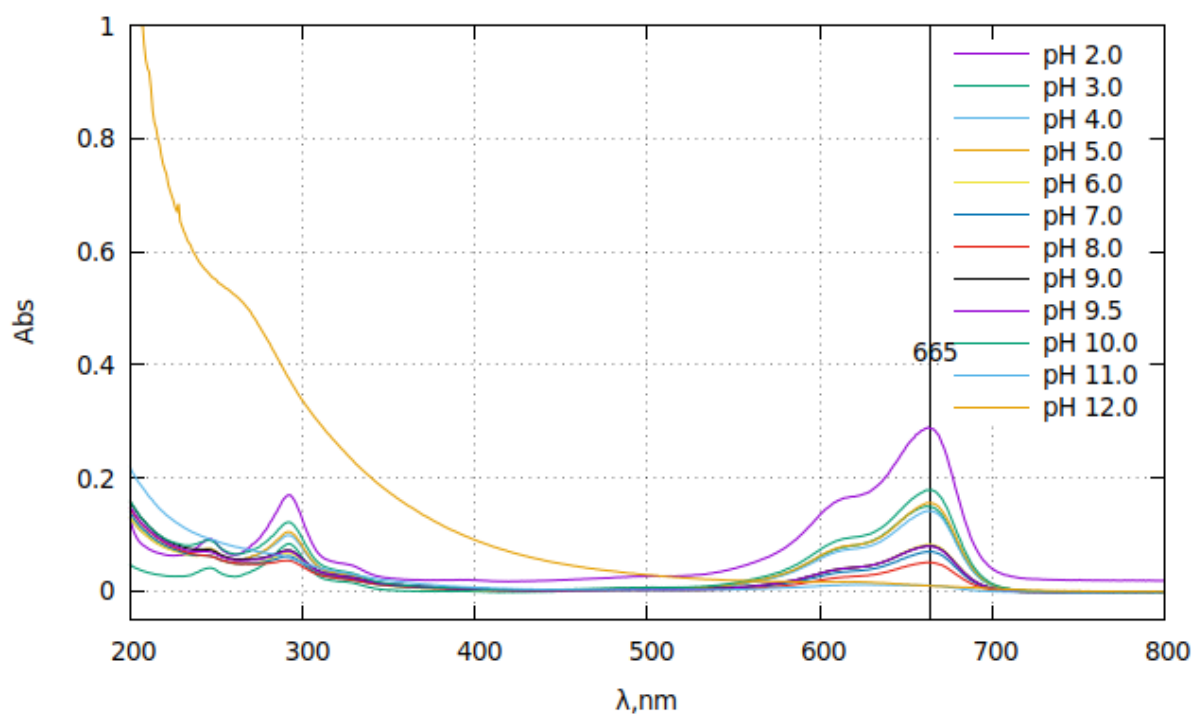


(a) Fonte: Autor.

Em pH 12 (Figura 30), o azul de metileno, em branco, apresenta-se na forma $(\text{MB}^+)_2$ (605nm), indicando que nesta condição, é favorecida a dimerização do mesmo.

A Figura 31 apresenta o espectro UV-Vis do azul de metileno (MB) em solução aquosa (40 mg L^{-1}) e condições variadas de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 9,5, 10, 11 e 12) após adsorção em BBM lavado.

Figura 31 – Espectro de absorção UV-Vis da solução de azul de metileno 40 mg L^{-1} na faixa de pH de 2,00 a 12,00 após adsorção em BBM.

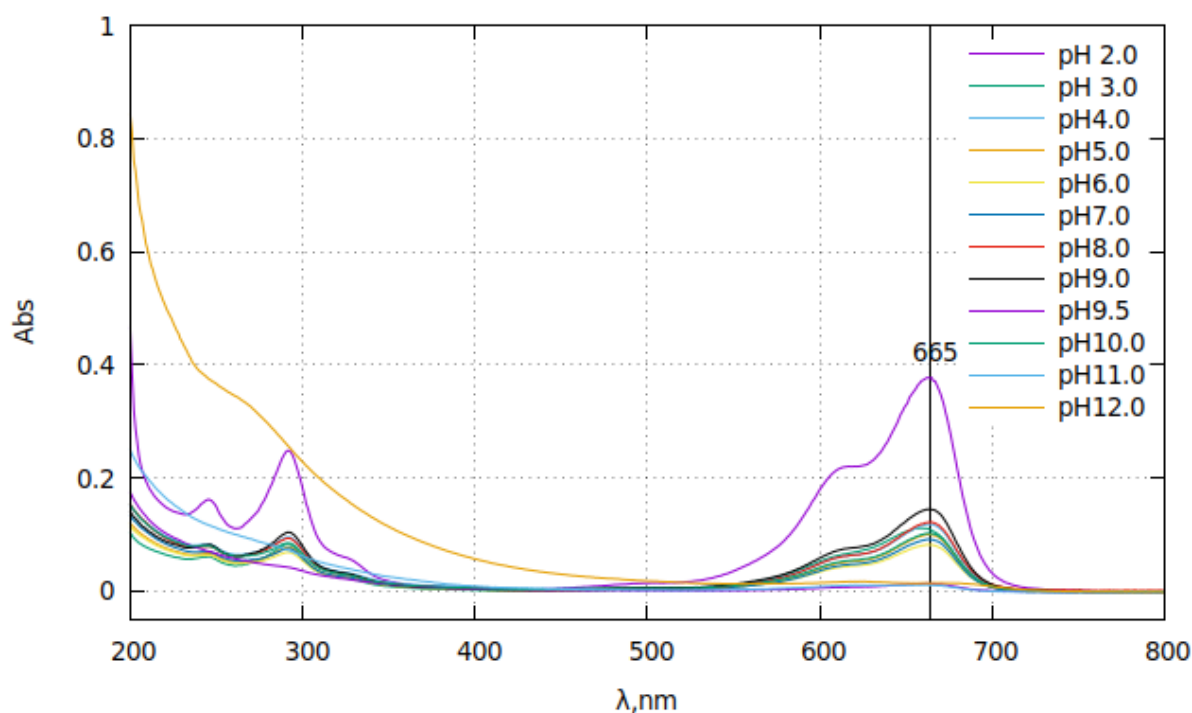


(a) Fonte: Autor.

O desempenho da adsorção de MB não foi consistente nas diferentes condições de pH para BBM.

A Figura 32 apresenta o espectro UV-Vis do azul de metileno (MB) em solução aquosa (40 mg L^{-1}) e condições variadas de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 9,5, 10, 11 e 12) após adsorção em BB20 lavado.

Figura 32 – Espectro de absorção UV-Vis da solução de azul de metileno 40 mg L^{-1} na faixa de pH de 2,00 a 12,00 após adsorção em BB20.



(a) Fonte: Autor.

Analisando as Figuras 31 e 32, observou-se que houve adsorção em quase todas as faixas de pH, exceto em pH 9,5, 11 e 12, nos quais observou-se uma atenuação aparentemente total do pico característico da espécie MB^+ (665 nm) e uma absorbância crescente em direção ao ultravioleta em pH 12, possivelmente, uma deterioração do azul de metileno, pois a solução apresentou aspecto âmbar e não azul.

Em pH 2 o desempenho da adsorção foi fraco e em pH 3 a 9 a adsorção foi mais consistente. Em pH 9,5 a 10 há indício de que a adsorção foi quase total e em pH 11 e 12 uma possível deterioração de MB.

A Tabela 19 apresenta a influência do pH inicial na eficiência de remoção em biocarvão BB20 utilizando a faixa de pH da água potável de soluções de azul de metileno 40 mg L^{-1} .

Tabela 19 – ER% em diferentes condições de pH e tempo para BB20.

t,min / pH	6.0	7.0	8.0	9.0	9.5
30	13,30±0,03	13,10±0,03	11,30±0,06	1,30±0,03	6,60±0,06
60	14,90±0,06	15,30±0,06	13,70±0,03	5,80±0,03	13,30±0,03
90	17,10±0,03	15,30±0,06	13,70±0,06	7,80±0,06	17,50±0,06
120	8,90±0,06	19,00±0,03	14,80±0,03	5,80±0,06	16,60±0,03
150	20,90±0,06	19,80±0,06	17,90±0,06	8,70±0,06	19,20±0,06
180	21,60±0,03	20,70±0,03	17,90±0,06	8,70±0,03	22,00±0,03

(a) Fonte: Autor.

A eficiência de remoção em 180 minutos para BB20 teve desempenho consistente em pH 6,0, 7,0, 8,0 e 9,5. Em pH 9,0 o valor de ER% apresentou-se baixo em relação aos demais.

A Tabela 20 apresenta a influência do pH inicial na eficiência de remoção em biocarvão BBM utilizando a faixa de pH da água potável de soluções de azul de metileno 40 mg L^{-1} .

Tabela 20 – ER% em diferentes condições de pH e tempo para BBM.

t,min / pH	6.0	7.0	8.0	9.0	9.5
30	1,30±0,03	17,70±0,06	11,30±0,03	0,80±0,06	15,30±0,03
60	2,60±0,03	16,70±0,03	15,90±0,06	2,20±0,03	14,20±0,06
90	3,80±0,06	17,70±0,06	17,90±0,06	3,50±0,06	16,20±0,06
120	6,10±0,03	19,70±0,06	20,60±0,03	6,00±0,06	16,20±0,03
150	8,20±0,03	20,60±0,06	20,60±0,06	6,00±0,03	18,10±0,06
180	10,20±0,06	22,30±0,03	22,20±0,06	10,30±0,03	20,70±0,06

(a) Fonte: Autor.

A eficiência de remoção em 180 minutos para BBM teve desempenho consistente em pH 7,0; 8,0 e 9,5. Em pH 6,0 e 9,0 o valor de ER% apresentou-se baixo em relação aos demais.

A Tabela 21 apresenta a influência do pH inicial na eficiência de adsorção em biocarvão BB20 utilizando a faixa de pH da água potável de soluções de azul de metileno 40 mg L^{-1} .

Tabela 21 – $q_e \text{ mg g}^{-1}$ em diferentes condições de pH e tempo para BB20

t,min / pH	6.0	7.0	8.0	9.0	9.5
30	$5,40 \pm 0,01$	$6,00 \pm 0,01$	$5,30 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,01$	$1,90 \pm 0,02$
60	$6,00 \pm 0,02$	$7,00 \pm 0,02$	$6,50 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,01$	$3,70 \pm 0,01$
90	$6,90 \pm 0,01$	$7,00 \pm 0,02$	$6,50 \pm 0,02$	$3,10 \pm 0,02$	$4,90 \pm 0,02$
120	$3,60 \pm 0,02$	$8,70 \pm 0,01$	$7,00 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	$4,70 \pm 0,01$
150	$8,50 \pm 0,02$	$9,10 \pm 0,02$	$8,40 \pm 0,02$	$3,50 \pm 0,02$	$5,40 \pm 0,02$
180	$8,70 \pm 0,01$	$9,50 \pm 0,01$	$8,40 \pm 0,02$	$3,50 \pm 0,01$	$6,20 \pm 0,01$

(a) Fonte: Autor.

A eficiência de adsorção em 180 minutos para BB20 teve desempenho consistente em pH 6,0; 7,0; 8,0 e 9,5. Em pH 9,0 o valor de $q_e \text{ mg g}^{-1}$ apresentou-se baixo em relação aos demais.

A Tabela 22 apresenta a influência do pH inicial na capacidade de adsorção em biocarvão BB20 utilizando a faixa de pH da água potável de soluções de azul de metileno 40 mg L^{-1} .

Tabela 22 – $q_e \text{ mg g}^{-1}$ em diferentes condições de pH e tempo para BBM

t,min / pH	6.0	7.0	8.0	9.0	9.5
30	$0,50 \pm 0,01$	$8,50 \pm 0,02$	$5,30 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$	$7,00 \pm 0,01$
60	$1,10 \pm 0,01$	$8,00 \pm 0,01$	$7,50 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,01$	$6,50 \pm 0,02$
90	$1,60 \pm 0,02$	$8,50 \pm 0,02$	$8,40 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,02$	$7,50 \pm 0,02$
120	$2,50 \pm 0,01$	$9,40 \pm 0,02$	$9,70 \pm 0,01$	$2,50 \pm 0,02$	$7,50 \pm 0,01$
150	$3,40 \pm 0,01$	$9,90 \pm 0,02$	$9,70 \pm 0,02$	$2,50 \pm 0,01$	$8,30 \pm 0,02$
180	$4,20 \pm 0,02$	$10,70 \pm 0,01$	$10,40 \pm 0,02$	$4,30 \pm 0,01$	$9,50 \pm 0,02$

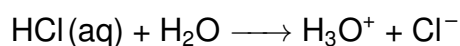
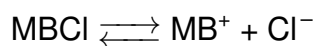
(a) Fonte: Autor.

A eficiência de adsorção em 180 minutos para BBM teve desempenho consis-

tente em pH 7,0; 8,0 e 9,5. Em pH 6,0 e 9,0 o valor de $q_e \text{ mg g}^{-1}$ apresentou-se baixo em relação aos demais.

O comportamento observado em diferentes condições de pH inicial na eficiência de adsorção (Tabelas 19 e 20) e capacidade de adsorção (Tabelas 21 e 22), para os biocarvões BBM e BB20 dá indícios de que houve alguma alteração na superfície do biocarvão BB20 e BBM em pH 9,0 pela ação do íons hidróxidos (OH^-), visto que essas soluções de 40 mg l^{-1} de MB foram ajustadas com $\text{NaOH(aq)} 0,1\text{M}$ para pH alcalino e $\text{HCl(aq)} 0,1\text{M}$ para pH ácido e na superfície do biocarvão BBM uma alteração em pH 6,0.

Nestas condições, azul de metileno (MB) em presença de NaOH e HCl pode ser representado da seguinte forma:



O aumento de cloretos em virtude da diminuição do pH por HCl tornaria o azul de metileno menos solúvel em pH 6 e desta forma seriam necessários uma certa quantidade de mesoporos disponíveis em para adsorvê-lo em BBM, no qual, foi bem reduzida. É possível que o mesmo não ocorreu em BB20 por conter lodo de ETA, e conseqüentemente óxido de cálcio, como apresentado por EDS e desta forma, em pH 6 para este houve uma condição de precipitação de CaCl_2 nos poros do biocarvão, visto que o pH das soluções nestas condições foi próximo de 6,8 e também por este possuir uma quantidade maior de mesoporos, como apresentado nas medidas de porosimetria por intrusão de mercúrio.

(MUPA; RUTSITO; MUSEKIWA, 2016; ABDURRAHMAN; AKTER; ABEDIN, 2013) atribuíram baixa eficiência de adsorção e remoção em baixo pH devido à repulsão eletrostática da superfície protonada do biocarvão e o azul de metileno.

Quanto ao comportamento observado em pH 9, há indício de que houve algum fenômeno de repulsão na superfície dos biocarvões BBM e BB20 que justifique o baixo desempenho das eficiências de adsorção e remoção pela desprotonação dos grupos $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ pelos íons OH^- . Também há indício de que o hidróxido de sódio do meio neste pH tenha dado início à dimerização do azul de metileno em extensão não suficiente à necessária para a ocupação dos mesoporos.

(TRAN; YOU; CHAO, 2017) propuseram que os possíveis mecanismos de adsorção para a adsorção do azul de metileno envolvem interações entre os elétrons pi dos anéis aromáticos (aceptores de elétrons) do azul de metileno e o par de elétrons livres do oxigênio (doadores de elétrons) de álcoois e carbonilas do composto adsorvente,

dipolo-dipolo de hidrogênio ligante com o par de elétrons livre dos átomos de nitrogênio do corante. Desta forma, diferentes condições de pH alteram a forma como a superfície do biocarvão interage com os adsorbatos.

(CHENG et al., 2013) obtiveram uma capacidade de adsorção de aproximadamente 15 mg g^{-1} , no entanto, utilizando uma base de 3 horas de monitoramento, enquanto que no presente trabalho, após 24 horas, obteve-se $29,4 \text{ mg g}^{-1}$ para uma concentração inicial de 40 mg L^{-1} .

A Tabela 23 apresenta os resultados da determinação dos parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem para BB20 e foram utilizados os dados da Tabela 15.

Tabela 23 – Parâmetros cinéticos de ajuste de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para BB20

Concen- tração inicial (mg L^{-1})	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	Cinética de pseudo- primeira-ordem			Cinética de pseudo- segunda-ordem		
		$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	$k_1,(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	$k_2, \text{g}(\text{mg min})^{-1}R^2$	
40	29,4	28,3	$1,36 \times 10^{-5}$	0,98	7350,00	$5,46 \times 10^{-7}$	0,99

De acordo com a Tabela 23, a adsorção da solução 40 mg L^{-1} de azul de metileno em BB20 pode ser descrita como de pseudo-primeira ordem, pois apresentou uma capacidade de adsorção máxima calculada, $q_m(calc)$ de $28,3 \text{ mg g}^{-1}$ contra o valor experimental de $29,4 \text{ mg g}^{-1}$ e R^2 de 0,98.

Desta forma, a velocidade de adsorção de MB em BB20 é determinada pela concentração inicial de MB.

A Tabela 24 apresenta os resultados da determinação das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para BB20 e foram utilizados os dados da Tabela 15.

Tabela 24 – Parametros de modelagem de Langmuir e Freundlich para adsorção de MB por BB20

Tempe- ratura (°C)	Modelo de Langmuir			Modelo Freundlich		
	q_m (mg g ⁻¹)	k_L (L/mg)	R^2	k_F	$\frac{1}{n}$	R^2
20	39,99	0,99	0,99	325360,02	0,3258	0,9650

O ajuste dos dados segue a equação da isoterma de Langmuir, de acordo com R^2 (0,99). Desta forma, os resultados de adsorção observados se devem ao fato de que a adsorção supostamente ocorreu majoritariamente na superfície do biocarvão. A isoterma de Langmuir assume como hipótese que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea por adsorção de monocamada sem interação entre os moléculas absorvidas (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

O índice $1/n$ (0.3258) da isoterma de Freundlich indica que a adsorção foi favorável ($0 < 1/n < 1$) e que houve fisissorção (adsorção física) na superfície do biocarvão.

A adsorção das soluções 40 mg L⁻¹ de MB em BB20 e BBM apresentaram valores de q_e e $ER\%$ muito acima das concentrações 10 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹ porque, acima de 16 mg L⁻¹ o MB forma dímeros MB⁺, aumentando o tamanho desta molécula e tanto BBM, quanto BB20 possuem meso e macroporos capazes de adsorvê-los nestas condições.

A molécula de azul de metileno é adsorvida em microporos de tamanhos na escala (0,0008 a 0,002 μm) e mesoporos (0,002 a 0,05 μm) (BORGES et al., 2016; NUNES; GUERREIRO, 2011). As medidas de área de superfície e porosidade por intrusão de mercúrio indicam que BB20 possui porosidade mista e predominantemente macroporosa. Mesmo possuindo uma quantidade maior de microporos comparado com BBM e CANT, seu desempenho foi similar, indicando que muito do seu volume total (cumulativo) de poros não foi acessível à adsorção do corante e apenas os poros da superfície atuaram na adsorção.

Existe a possibilidade de que os poros internos, somente revelados por intrusão de mercúrio, tornassem-se acessíveis em tempo de contato maior, devido à hidratação das camadas além da monocamada (camada mais externa) do biocarvão, visto que em 210 min q_e foi de 13,7 para 29,4 mg g⁻¹ em 24 horas.

5 Conclusões

A mistura de resíduos de ETA e de biomassa decorrente de podas de árvores permitiu a produção de diferentes blendas que após a torrefação (biocarvão) de BB10 a BB80 foram submetidas a teste de estabilidade em água, cujo resultado se apresentou favorável para BB20.

As demais não apresentaram características desejáveis para o seu uso como filtro de efluentes.

Os dados fornecidos pelas curvas TG/DTG para LDS, LD, BM, BBM, BB10 até BB80, permitiram determinar a estabilidade térmica, umidade, porcentagem de MO e % de cinzas à 1000 °C.

Dos biocarvões de blendas, BB20 apresentou a maior estabilidade térmica da etapa de perda de umidade (190 °C), maior que LDS (161 °C).

Houve um aumento das cinzas (resíduos de óxidos metálicos, principalmente de ferro e silício) devido a estes serem componentes do lodo

A BB20 apresentou um volume total de poros maior, predominando macro e mesoporos, quando comparado com BBM e CANT, o que auxiliou na sua propriedade como adsorvente.

O Resultado de AI ajudou na escolha de BB20, como biocarvão de boa qualidade, por apresentar elevado teor de carbono fixo e baixa umidade quando comparado com as blendas não torrefadas.

A análise de superfície por EDS indicou a presença de Fe, Si, S e P na BB20.

O ferro se deve ao FeCl_3 usado no tratamento de água e o Si está presente na argila.

O FeO e SiO foram identificados como possíveis óxidos presentes nos biocarvões por FTIR.

A densidade aparente dos biocarvões é maior peletizados do que à granel, sendo sua forma peletizada mais estável em meio aquoso, facilitando o uso destes como um adsorventes.

O uso de blenda e lodo de ETA, demonstrou ser viável para a produção de sorventes de baixo custo, visto que a torra em baixas temperaturas (200-400 °C) de diferentes biomassas de acordo com alguns trabalhos não é suficiente para a ativação dos poros dos biocarvões.

Desta forma o lodo, como demonstrado na caracterização química, facilita esta ativação nesta faixa de temperaturas, obtendo um sorvente de baixo custo e como precursores, resíduos de poda e lodo de ETA.

Também foi demonstrado neste estudo que a adição do lodo à biomassa para confecção do biocarvão estende a faixa de trabalho deste, em termos de condições de pH, sem prejuízo nas propriedades adsorptivas de um biocarvão de biomassa sem formação de blenda.

O biocarvão BB20 apresentou desempenho eficiente na adsorção das soluções de azul de metileno, ficando abaixo em desempenho, somente de amostra comercial, o biocarvão CM, que provavelmente utiliza altas temperaturas em sua produção e ativação.

O biocarvão BB20 também permitiu sugerir uma utilização sustentável do lodo de ETA, que frequentemente é desaguado em ETE, sendo incorporado ao lodo da mesma e descartado posteriormente.

Quando peletizado, o biocarvão BB20 possui potencial para substituir o carvão antracitoso, utilizado nos sistemas de filtração das ETAS.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

O uso da temperatura de 260 °C de (DIAS et al., 2017) conferiu baixa porosidade de superfície do biocarvão BB20 por sorção-dessorção de nitrogênio, porém boa distribuição por intrusão de mercúrio (meso e macro poros). Desta forma sugere-se testar outras temperaturas ou mesmo alguma pré ativação como ativação à vapor.

Investigar a lixiviação de metais e espécies presentes no carvão utilizando medidas UV-Vis, Espectroscopia De Infravermelho, Espectroscopia de Absorção Atômica.

Estudar cinética de degradação térmica de BB20 por meio de técnicas termo-analíticas - Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de forma a relacioná-los à presença de componentes orgânicos (matéria orgânica, como um todo) e inorgânicos (argilominerais, carbonatos), além da obtenção de parâmetros cinéticos que norteiem o entendimento da cinética de degradação em estado sólido desses resíduos;

Determinação do índice de iodo.

Testar adsorção de outras substâncias.

Ensaio de coluna.

Titulação de Bohern para verificar grupos funcionais.

PCZ em diferentes adsorbatos.

Montar blendas de outros materiais, como o lodo de tratamento de água por tanino, sulfato de alumínio, sulfato de alumínio ferroso, policloreto de alumínio (PAC), sulfato ferroso.

Adsorção de metais

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências

- ABDURRAHMAN, F. B.; AKTER, M.; ABEDIN, M. Z. Dyes removal from textile wastewater using orange peels. *Int. J. Scient. Technol. Res.*, v. 2, n. 9, p. 47–50, 2013.
- ABRAF. Anuário Estatístico-Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. *Anuário Estatístico ABRAF*, p. 146, 2013. ISSN 1980-8550.
- ACHARYA, J. et al. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.*, v. 149, n. 1-3, p. 249–262, jul 2009. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894708007080>>.
- ADAMČÍKOVÁ, L.; PAVLÍKOVÁ, K.; ŠEVČÍK, P. The methylene blue-D-Glucose-O₂ system. Oxidation of D-Glucose by methylene blue in the presence and the absence of oxygen. *Int. J. Chem. Kinet.*, v. 31, n. 6, p. 463–8, 1999. ISSN 05388066. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1999\)31:6%3C463::AID-KIN8%3E3.0.CO;2-2/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:6%3C463::AID-KIN8%3E3.0.CO;2-2/abstract)>.
- AHMADPOUR, a.; DO, D. Characterization of modified activated carbons: Equilibria and dynamics studies. *Fuel Energy Abstr.*, v. 37, n. 10, p. 184, 1996. ISSN 01406701.
- AHMEDNA, M. et al. Potential of Agricultural By -Product-Based Activated Carbons for Use in Raw Sugar Decolourisation. v. 117, 1997.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties1 Louisiana Agricultural Experiment Station manuscript 99-21-0066.1. *Bioresour. Technol.*, v. 71, p. 113–123, 2000. ISSN 09608524.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. *Bioresour. Technol.*, v. 71, p. 103–112, 2000.
- ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Elsevier, v. 36, n. 2, p. 137–148, 1996.
- ALVES, J. E. D. Considerações sobre projeções populacionais e econômicas para 2050 e seus impactos sobre a pobreza e o meio ambiente. *Rio de Janeiro: ENCE/Fundação IBGE*, 2007.
- AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresour. Technol.*, Elsevier, v. 79, n. 3, p. 277–299, 2001.
- ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Rev. Mineral. Geochemistry*, v. 80, n. 1, p. 61–164, 2015. ISSN 1529-6466. Disponível em: <<http://rimg.geoscienceworld.org/lookup/doi/10.2138/rmg.2015.80.04>>.

- ARAÚJO, M. *Estação de tratamento de água - ETA - Cola da Web*. 2 2001. <<https://www.coladaweb.com/quimica/quimica-ambiental/estacao-de-tratamento-de-agua-eta>>. (Acessado em 12/03/2017).
- BAHNG, M. K. C. et al. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. n. 651, p. 117138, 2009.
- BANSODE, R. et al. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresour. Technol.*, Elsevier, v. 89, n. 2, p. 115–119, 2003.
- BANSODE, R. R. et al. Pecan shell-based granular activated carbon for treatment of chemical oxygen demand (COD) in municipal wastewater. *Bioresour. Technol.*, v. 94, n. 2, p. 129–135, 2004. ISSN 09608524.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. ISSN 0002-7863.
- BASU, P. Introduction. In: *Biomass Gasif. Des. Handb.* Burlington, MA: Elsevier, 2010. p. 1–25. ISBN 9780123749888. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123749888000015><http://www.sciencedirect.com/science/book/9780123749888>>.
- BECKER, H. et al. Pseudo-stem banana fibers: characterization and chromium removal. *The Electron. J. Chem.*, v. 5, n. 3, p. 164–170, 2013.
- BISHOP, P. L.; BISHOP, P. L. *Pollution prevention: fundamentals and practice*. [S.l.], 2000.
- BORGES, W. M. d. S. et al. Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados em forma de briquete. *Rev. Matéria*, Lavras-MG, v. 21, n. 4, p. 930–942, 2016.
- BRASIL, G. F. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. *Diário Of. da União*, p. 2, 2010. ISSN 09596526. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil/_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm{%}5Cnfile:///C:/Users/Guilherme/Downloads/LEI-12305-2010.pdf}>.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. n. 91, p. 87102, 2003.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, v. 38, p. 68–94, 2012. ISSN 09619534. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>>.
- BROWING, B. L. The composition and chemical reactions off wood. *The chemistry of wood*, Academic Press, p. 57–102, 1974.
- BROWNE, F. L. et al. *Theories of the combustion of wood and its control*. [S.l.]: Madison, Wis.: US Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1958.
- BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Quim. Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008. ISSN 01004042.

- CANELLAS, L. P. et al. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, SciELO Brasil, v. 36, n. 12, p. 1529–1538, 2001.
- CAO, N. et al. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues. *Carbon N. Y.*, v. 40, n. 4, p. 471–479, 2002. ISSN 00086223.
- CAO, X. et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environ. Sci. Technol.*, v. 43, n. 9, p. 3285–3291, 2009. ISSN 0013936X.
- CAPANA, A. S. *Caracterização e estudo do comportamento térmico de resíduo (lodo) proveniente de estações de tratamento de água e de esgotos do município de araraquara-sp*. 83 p. Dissertação (Master thesis) — Universidade Estadual Paulista, 2009.
- CAPANA, A. S. et al. Thermal behavior of residues (sludge) originated from Araraquara water and sewage treatment station. p. 601–604, 2009.
- CARDONA, B. I. T.; FUENTE, I. Gómez de la. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. *Ciência Uanl*, v. 5, n. 2, 2002.
- CAVALCANTI, C. *DESENVOLVIMENTO E NATUREZA: Estudos para uma sociedade sustentável*. Cambridge: INPSO-FUNDAJ, Instituto de Pesquisas Sociais-Fundacao Joaquim Nabuco, 1994. 262 p. ISSN 0066-4804. ISBN 9788578110796. Disponível em: <<http://bibliotecavirtual.clacso.org.ar/Brasil/dipes-fundaj/20121129023744/cavalcanti1.pdf>>.
- CENENS, J.; SCHOONHEY, R. Visible spectroscopy of methylene blue on rectorate, laponite B, and barmy in aqueous suspension. *Clays Clay Miner.*, v. 36, n. 3, p. 214–224, 1988. Disponível em: <<http://www.clays.org/journal/archive/volume36/36-3-214.pdf>>.
- CHENG, G. et al. Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. *Desalin. Water Treat.*, v. 51, n. November 2014, p. 1–7, nov 2013. ISSN 1944-3994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.773265><http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.773265>>.
- CHEREMISINOFF, P. N.; ELLERBUSCH, F. *Carbon adsorption handbook*. [S.l.]: Ann Arbor Science Publishers, 1978.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, ACS Publications, v. 18, n. 2, p. 590–598, 2004.
- DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 72, n. 2, p. 243–248, 2004. ISSN 01652370.
- DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002. ISSN 0090-8312.
- DIAS, D. S. et al. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. *J. Therm. Anal. Calorim.*, Springer Netherlands, 2017. ISSN 15882926.

EL-HENDAWY, A. N. A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Appl. Surf. Sci.*, v. 252, n. 2, p. 287–295, 2005. ISSN 01694332.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, v. 180, n. 3, p. 209–221, 2001. ISSN 09277757.

ELGMATI, M. M. et al. Submicron-pore characterization of shale gas plays. In: SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. *North American Unconventional Gas Conference and Exhibition*. [S.l.], 2011.

FIDALGO, J. M. et al. Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Madrid, v. 86, n. 1, p. 66–73, sep 2009. ISSN 01652370. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237009000710>>.

FORNILI, S. L.; SGROI, G.; IZZO, V. Solvent isotope effect in the monomer–dimer equilibrium of methylene blue. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Royal Society of Chemistry, v. 77, n. 12, p. 3049–3053, 1981.

GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J.; MÉNDEZ, A. Thermal analysis of soil amended with sewage sludge and biochar from sewage sludge pyrolysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 108, n. 2, p. 769–775, may 2012. ISSN 1388-6150. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-011-2116-2>>.

GOLDSTEIN, I. S. Degradation and protection of wood from thermal attack. *Wood deterioration and its prevention by preservative treatments*, v. 1, p. 307–40, 1982.

GUILARDUCI, V. V. D. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, dec 2006. ISSN 01004042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000600015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

GUO, Y. et al. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Mat. Chem. Phys.*, Elsevier, v. 78, n. 1, p. 132–137, 2003.

HANDA, T. et al. The location and microenvironment of dimerizing cationic dyes in lipid membranes as studied by means of their absorption spectra. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, The Chemical Society of Japan, v. 56, n. 9, p. 2548–2554, 1983.

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. Methylene blue absorption by clay minerals. determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies xviii). *Clays and clay minerals*, v. 18, n. 4, p. 203–212, 1970.

HARIS, M. R. H. M.; SATHASIVAM, K. The removal of methyl red from aqueous solutions using banana pseudostem fibers. *Am. J. Appl. Sci.*, v. 6, n. 9, p. 1690–1700, 2009. ISSN 15469239.

HAYASHI, J. et al. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K₂CO₃: preparation and characterization. *Microporous and mesoporous Materials*, Elsevier, v. 55, n. 1, p. 63–68, 2002.

HESAS, R. H. et al. Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Elsevier B.V., v. 104, p. 176–184, 2013. ISSN 01652370. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.006>>.

HOPPEN, C. et al. Co-disposição de lodo centrifugado de Estação de Tratamento de Água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental. *Cerâmica*, v. 51, n. 318, p. 85–95, 2005. ISSN 0366-6913. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132005000200003&lng=pt>.

HU, Z. et al. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. *Sep. Purif. Technol.*, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 47–52, 2003.

IBÁ. *Relatório IBÁ 2014*. [S.l.], 2014.

IBÁ. *Relatório IBÁ 2017*. [S.l.], 2017.

INGLEZAKIS, V. et al. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. *Water Res.*, Elsevier, v. 35, n. 9, p. 2161–2166, 2001.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chem. Eng. J.*, Elsevier B.V., v. 157, n. 2-3, p. 434–442, 2010. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.003>>.

ISMADJI, S. et al. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: Pore structure development and characterization. *Bioresour. Technol.*, v. 96, n. 12, p. 1364–1369, 2005. ISSN 09608524.

IUPAC, U. I. d. Q. P. e. A. *Reporting Physisoption data for gás/solid systems*. [S.l.: s.n.], 1982. 2201–2218 p.

JENNINGS, J. B. Capillary pressure techniques: application to exploration and development geology. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, Am. Assoc. Pet. Geolog., v. 71, n. 10, p. 1196–1209, 1987.

JOSH, M. et al. Laboratory characterisation of shale properties. *J. Pet. Sci. Eng.*, Elsevier, v. 88, p. 107–124, 2012.

KADIRVELU, K. et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, v. 87, n. 1, p. 129–132, 2003. ISSN 09608524.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Sep. Purif. Technol.*, v. 24, n. 3, p. 497–505, 2001. ISSN 13835866.

KEILUWEIT, M. et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.*, ACS Publications, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

- KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. *Mater. Chem. Phys.*, v. 91, n. 2-3, p. 471–476, 2005. ISSN 02540584.
- KLIEVE, J.; SEMMENS, M. An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Res.*, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 161–168, 1980.
- KOLLMAN, F. F. P.; COTÊ, J. W. A. Principles of wood science and technology. *Solid Wood*, Springer Verlag, p. 592, 1988.
- KURODA, E. K. et al. I-072–caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. 2005.
- LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 109, p. 495–504, 2016. ISSN 02638762.
- LEHMANN, J. Bio-energy in the black. *Front. Ecol. Environ.*, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 381–387, 2007.
- LEVAN, S. L.; WINANDY, J. E. Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review. *Wood and Fiber Science*, v. 22, n. 1, p. 113–131, 2007.
- LIMA, I. M.; MARSHALL, W. E. Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties. *Bioresour. Technol.*, Elsevier, v. 96, n. 6, p. 699–706, 2005.
- LIU, Y. et al. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment*, Taylor & Francis, v. 46, n. 1-3, p. 115–123, 2012.
- LIU, Z.; HAN, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. *Fuel*, Elsevier Ltd, v. 158, p. 159–165, 2015. ISSN 00162361. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.032>>.
- LONAPPAN, L. et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Manag.*, Elsevier Ltd, v. 49, p. 537–544, 2016. ISSN 18792456. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.015>>.
- MAREL, H. W. Van der; BEUTELSPACHER, H. et al. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. [S.l.]: Elsevier Publishing Company, 1976.
- MARTINS, A. F. et al. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Quim. Nova*, v. 30, n. 4, p. 873–878, 2007. ISSN 01004042.
- MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. *PENEDO, WR Uso da madeira para fins energéticos*. Belo Horizonte: CETEC, v. 1, p. 9–26, 1980.
- MATTSON, J. S.; MARK, H. B. *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*. [S.l.]: M. Dekker, 1971.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, ACS Publications, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

- MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by $ZnCl_2$ activation. *Chem. Eng. J.*, v. 115, n. 1-2, p. 121–131, 2005. ISSN 13858947.
- MOLINA-SABIO, M. et al. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, Elsevier, v. 33, n. 8, p. 1105–1113, 1995.
- MUPA, M.; RUTSITO, D. D.; MUSEKIWA, C. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar prepared from *Eichhornia crassipes* (Water Hyacinth)-molasses composite: Kinetic and equilibrium studies. *African J. Pure Appl. Chem.*, v. 10, n. 6, p. 63–72, nov 2016. ISSN 1996-0840. Disponível em: <<http://academicjournals.org/journal/AJPAC/article-abstract/2764FDF61453>>.
- NAKAMOTO, K.; NAKAMOTO, K. et al. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. [S.l.]: Wiley, 1977.
- NG, C. et al. Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. *Bioresour. Technol.*, v. 84, n. 2, p. 177–185, 2002. ISSN 09608524.
- NOVOTNY, E. H. et al. Biochar: Pyrogenic Carbon for Agricultural Use - a Critical Review. *Rev. Bras. Ciência do Solo*, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015. ISSN 1806-9657. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832015000200321&lng=en&nrm=iso&tlng=en>.
- NOZELA, W. C. *Caracterização do lodo de esgoto , após desaguamento e secagem térmica , da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara / SP*. 0–90 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, 2014.
- NUNES, A. D. S. *Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos*. 65 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Do Sudoeste Da Bahia, 2014.
- NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Quím. Nova*, SciELO Brasil, v. 34, n. 3, p. 472–476, 2011.
- OBST, J. R. Analytical pyrolysis of hardwood and softwood lignins and its use in lignin-type determination of hardwood vessel elements. *J. Wood Chem. Technol.*, Taylor & Francis, v. 3, n. 4, p. 377–397, 1983.
- OLIVEIRA, J. B. *Propriedades e controle de qualidade do carvão vegetal*. [S.l.: s.n.], 1982. 77-89 p.
- OLIVEIRA, L. C. A. et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing $FeCl_3$ and $ZnCl_2$ as activating agents. *J. Hazard. Mater.*, v. 165, n. 1-3, p. 87–94, 2009. ISSN 03043894.
- ORTEGA, C.; AGUILERA, R. et al. A complete petrophysical-evaluation method for tight formations from drill cuttings only in the absence of well logs. *SPE Journal*, Society of Petroleum Engineers, v. 19, n. 04, p. 636–647, 2014.
- PARK, J. et al. Transformation of lignocellulose during torrefaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, n. 919, p. 199–306, 2013.

- PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Quim. Nova*, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008. ISSN 01004042.
- PONEC, V.; KNOR, Z.; CERNY, S. *Adsorption on solids [by] Vladimir Ponec, Zlatko Knor [and] Slavoj Cerny; English translation [from the Czech] edited by D. Smith and NG Adams*. [S.l.: s.n.], 1974.
- PRADO, A. G.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Quím. Nova*, SciELO Brasil, p. 544–547, 2005.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 77, n. 1, p. 35–40, 2006. ISSN 01652370.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. *Univ. Illinois, Chicago*, p. 14, 2004.
- RIVERA-UTRILLA, J. et al. Bioadsorption of Pb (II), Cd (II), and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, Elsevier, v. 41, n. 2, p. 323–330, 2003.
- RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 11, n. 1, p. 21–26, 2006.
- SANTOS, L. B. D. *Produção de biochar a partir de peleto de pinus para geração sustentável de energia*. 199 p. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico De Aeronáutica, 2005.
- SHAFIZADEH, F. *Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins*. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. Indústrias de processos químicos. In: *Indústrias de processos químicos*. [S.l.]: Guanabara Dois, 1980.
- SILVA, J. *Pinus elliottii: Tecnologia de pirólise e resinagem Algumas identificações no alcatrão vegetal*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1993.
- SILVA, J.; VASILICH, E. V. Pirólise: uma alternativa na conversão de resíduos sólidos. *Scientia*, v. 9, n. 2, p. 53–57, 1998.
- SILVA, J.; VASILICH, E. V. Carvão ativo resultante de pirólise de casca de arroz: uma aplicação na remoção de coloração em solução aquosa. *Anais....*, Maio 2004. In: IV Simpósio Internacional de Qualidade ambiental.
- SILVA, M. V. d. *Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de água*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011.
- SILVERSTEIN, R.; BASSELER, G.; MORRIL, T. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7. ed. [S.l.]: LTC, 2006.
- SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

- SMIDT, E.; BOHM, K.; SCHWANNINGER, M. The application of ft-ir spectroscopy in waste management. In: *Fourier transforms-new analytical approaches and FTIR strategies*. [S.l.]: InTech, 2011.
- SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of fourier transform infrared (ft-ir) spectroscopy in waste management. *Waste Management*, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 268–276, 2007.
- STELT, M. J. C. van der et al. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass Bioenergy*, v. 35, n. 9, p. 3748–3762, 2011. ISSN 09619534.
- STOECKLI, F. et al. The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons. *Carbon*, Elsevier, v. 40, n. 3, p. 383–388, 2002.
- TAYLOR, R. K. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Wiley Online Library, v. 35, n. 4, p. 195–207, 1985.
- TOLES, C. A. et al. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresour. Technol.*, Elsevier, v. 71, n. 1, p. 87–92, 2000.
- TORQUATO, L. D. M. *Estudo de degradação térmica e caracterização de lodos provenientes de diferentes sistemas de tratamento de esgotos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, 2012.
- TORQUATO, L. D. M. et al. Thermal characterization of anaerobic sludges from wastewater treatments applied to biological generation of H₂. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 127, n. 2, p. 1–9, feb 2016. ISSN 15882926. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5932-6>>.
- TORQUATO, L. D. M. et al. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 128, n. 1, p. 1–14, apr 2017. ISSN 1388-6150. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5882-z>>.
- TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. *J. Environ. Manage.*, Elsevier Ltd, v. 188, n. December 2016, p. 322–336, 2017. ISSN 03014797. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479716309768>>.
- WEBB, P. A. An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data. *Micromeritics Instrument Corp, Norcross, Georgia*, 2001.
- WEBB, P. A.; ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology*. [S.l.]: Micromeritics Instrument Corp, 1997.
- WEN, J. L. et al. Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction. *Appl. Energy*, Elsevier Ltd, v. 121, p. 1–9, 2014. ISSN 03062619. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.001>>.
- WENZL, H. F. J. *The chemical technology of wood*. [S.l.]: Academic Press, 1970. 692 p.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Elsevier B.V., v. 91, n. 1, p. 1–33, 2011. ISSN 01652370. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>>.

WOLFF, E. et al. Caracterização do lodo gerado na estação de tratamento de água da cenibra. In: ABES. *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 23. [S.l.], 2005. p. 1–7.

YALÇIN, N. et al. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. *Carbon N. Y.*, v. 38, n. 14, p. 1943–1945, 2000. ISSN 00086223.

ZHURAVLEV, L. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, Elsevier, v. 173, n. 1, p. 1–38, 2000.