



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
ENGENHARIA AMBIENTAL**

Daniel Salustiano Costa Neto

**REUTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO PARA PRODUÇÃO DE
CATALISADORES E APLICAÇÃO NO PROCESSO FENTON
HETEROGÊNEO**

FEIRA DE SANTANA

2020

Daniel Salustiano Costa Neto

**REUTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO PARA PRODUÇÃO DE
CATALISADORES E APLICAÇÃO NO PROCESSO FENTON
HETEROGÊNEO**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Engenharia Ambiental como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Civil e Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental

Orientadoras:

Prof.^a Tereza Simonne Mascarenhas Santos, D.Sc.

Prof.^a Alexilda Oliveira Souza, D.Sc.

FEIRA DE SANTANA

2020

Ficha catalográfica - Biblioteca Central Julieta Carteado - UEFS

Costa Neto, Daniel Salustiano
C874r Reutilização de lodo de esgoto para produção de catalisadores e aplicação no processo Fenton heterogêneo/ Daniel Salustiano Costa Neto. – 2020.
81f. : il.

Orientadoras: Tereza Simonne Mascarenhas Santos, Alexilda Oliveira Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Feira de Santana.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2020.

1. Lodo de esgoto. 2. Carbonização hidrotérmica. 3. Fenton. 4. Tartrazina.
I. Santos, Tereza Simonne Mascarenhas, orient. II. Souza, Alexilda Oliveira,
orient. III. Universidade Estadual de Feira de Santana.
IV. Título.

CDU: 628.336

Rejane Maria Rosa Ribeiro – Bibliotecária CRB-5/695

REUTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO PARA PRODUÇÃO DE CATALISADORES E APLICAÇÃO NO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO

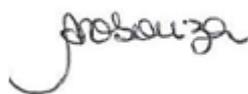
DANIEL SALUSTIANO COSTA NETO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E ENGENHARIA AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL E ENGENHARIA AMBIENTAL.

Aprovada por:



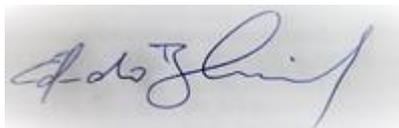
Prof^ª. Dr^ª. Tereza Simonne Mascarenhas Santos
(Universidade Estadual de Feira de Santana)



Prof^ª. Dr^ª. Alexilda Oliveira Souza.
(Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia)



Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira, (Universidade do Estado da Bahia)



Prof. Dr. Eduardo Henrique Borges Cohim Silva
(Universidade Estadual de Feira de Santana)

FEIRA DE SANTANA, BA – BRASIL

2020

Dedico este trabalho ao nascimento do meu filho Daniel Salustiano Costa e em memória do meu grande amigo Pedro Francisco de Castro Neto, que em vida foi um dos maiores incentivadores da minha carreira acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a natureza por me proporcionar forças para concluir este trabalho.

A minha orientadora Professora Tereza Santos, que tem me acompanhado desde a graduação e me ensinado ser um pesquisador e uma pessoa melhor a cada dia. A minha co-orientadora Professora Alexilda Souza, por ter me aceitado como aluno e ter sido fundamental neste trabalho.

A Universidade Estadual de Feira de Santana por ter me acolhido todos e ter me dado condições para crescer academicamente.

A Capes pela bolsa a mim concedido, foi de fundamental importância para que eu me dedicasse em tempo integral.

A minha esposa Tatiane Souza, que foi minha parceira e sempre esteve no meu lado nos momentos de alegria e dificuldade. Ao meu filho que me deu um novo significado para a vida.

Aos meus colegas de turma do mestrado, que posteriormente se tornaram amigos, por dividir essa experiência.

Aos meus amigos por todo apoio, e os todos os meus professores que foram fundamentais para que eu conseguisse chegar até aqui.

Aos meus pais que foram a peça mais importante na minha vida pessoal e profissional.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento da Uefs, ao Laboratório de Pesquisa em Catálise e Química dos Materiais da UESB e ao Labcat da UFBA por todo apoio.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para que isso tudo fosse possível. Muito Obrigado!

Resumo da dissertação apresentada ao PPGECEA/UEFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

REUTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO PARA PRODUÇÃO DE CATALISADORES E APLICAÇÃO NO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO

Daniel Salustiano Costa Neto

Setembro/2020

Orientador 1: Prof^a., Dr^a., Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Orientador 2: Prof^a., Dr^a., Alexilda O. Souza

Programa: Engenharia Civil e Ambiental

Os materiais carbonáceos podem ser preparados a partir da biomassa por carbonização hidrotérmica e usados como catalisadores na degradação de corantes em águas residuais por reações de Fenton. Este trabalho relata a síntese de catalisadores por carbonização hidrotérmica de lodo de esgoto e sua aplicação na degradação da tartrazina. Duas séries de catalisadores foram preparadas a partir do lodo de esgoto com diferentes períodos de desidratação, L2 e L8. Os desempenhos dos materiais da série L8 foram melhores que os da série L2, com destaque para os catalisadores SAC8A-Fe produzido em menor tamanho de partícula e SAC8B-Fe₂, produzido em condição de maior pressão no processo de carbonização hidrotérmica. O material foi caracterizado por análises físico-químicas, análises térmicas (TG/DTG), análises químicas (EDX), difração de raios X (XRD), Transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) e estudos de adsorção e degradação pela reação de Fenton. A taxa de conversão do SAC8A-Fe e SAC8B-Fe₂ foi de 42% em 50 min enquanto os outros materiais alcançaram esta faixa em 120 min. Os resultados obtidos podem contribuir para novas condições de síntese de catalisadores e aumentar as possibilidades na geração de produtos de maior valor agregado a partir de lodo de esgoto.

Palavras-Chave: Lodo de esgoto; Carbonização hidrotérmica; Fenton; Tartrazina.

Abstract of dissertation presented to PPGECEA/UEFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

REUSE OF SEWAGE SLUDGE FOR THE PRODUCTION OF CATALYSTS AND APPLICATION IN THE FETON HETEROGENEOUS PROCESS

Daniel Salustiano Costa Neto

Setembro/2020

Advisor 1: Prof^a., Dr^a, Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Advisor 2: Prof^a., Dr^a, Alexilda O. Souza

Department: Civil and Environment Engineering

Carbonaceous materials can be prepared from biomass by hydrothermal carbonization and used as catalysts in the degradation of dyes in wastewater by Fenton reactions. Here we report on the synthesis of catalysts by hydrothermal carbonization of sewage sludge and its application in tartrazine degradation. Two series of catalysts were prepared from the sewage sludge with different dewatering periods, L2 and L8. The performances of the L8 series materials were better than those of the L2 series, with emphasis on the catalysts SAC8A-Fe produced in smaller particle size and SAC8B-Fe₂, produced under conditions of greater pressure in the hydrothermal carbonization process. The material was characterized by physical-chemical analyses, thermal analyses (TG/DTG), chemical analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) and adsorption studies and degradation by the Fenton reaction. The conversion rate of SAC8A-Fe and SAC8B-Fe₂ was 40% in 50 minutes while the other materials reached this level in 120 minutes. The results obtained can contribute to new synthesis conditions for catalysts and increase the possibilities in the generation of products with a higher added value from sewage sludge.

Keywords: Sewage Sludge; Hydrothermal Carbonization; Fenton reaction; Tartrazine.

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2 | OBJETIVO GERAL..... | 15 |
| 2.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3 | REVISÃO DE LITERATURA | 16 |
| 3.1 | ORIGEM E PRODUÇÃO DO LODO DE ESGOTO..... | 16 |
| 3.1.1 | Tratamento de esgoto..... | 16 |
| 3.1.2 | Lodo de esgoto secundário | 18 |
| 3.1.3 | Estabilização do lodo secundário..... | 20 |
| 3.2 | CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA..... | 22 |
| 3.2.1 | Processo de carbonização hidrotérmica..... | 23 |
| 3.2.2 | Lodo de esgoto para produção de hidrochar..... | 25 |
| 3.3 | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS | 26 |
| 3.3.1 | POA com base no radical hidroxila..... | 29 |
| 3.4 | PROCESSO FENTON | 30 |
| 3.4.1 | Estudo cinético do Processo Fenton..... | 32 |
| 3.5 | CORANTES..... | 34 |
| 3.5.1 | Tartrazina..... | 36 |
| 4 | METODOLOGIA..... | 38 |
| 4.1 | COLETA DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO..... | 38 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO | 40 |
| 4.2.1 | pH | 40 |
| 4.2.2 | Teor de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis..... | 40 |
| 4.2.3 | Teor de umidade | 41 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.2.4 | Determinação de nitrogênio total pelo método Kjeldahl | 41 |
| 4.2.5 | Determinação do carbono orgânico total | 42 |
| 4.3 | BENEFICIAMENTO DO LODO DE ESGOTO | 43 |
| 4.4 | SÍNTESE DOS CATALISADORES | 43 |
| 4.4.1 | Lavagem das amostras de lodo de esgoto com água deionizada. | 44 |
| 4.4.2 | Síntese de catalisadores por carbonização hidrotérmica (HTC)..... | 45 |
| 4.4.3 | Síntese de catalisadores por impregnação úmida de ferro e carbonização hidrotérmica (HTC-Fe)..... | 45 |
| 4.5 | CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E CATALISADORES | 46 |
| 4.5.1 | Análise termogravimétrica (TG/DTG) | 46 |
| 4.5.2 | Espectroscopia vibracional da região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..... | 46 |
| 4.5.3 | Análise Elementar (EDX)..... | 47 |
| 4.5.4 | Difração de raios X..... | 47 |
| 4.6 | ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA..... | 47 |
| 4.6.1 | Preparo de soluções | 47 |
| 4.6.2 | Ensaio de adsorção e degradação | 48 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO DE ESGOTO | 49 |
| 5.2 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)..... | 51 |
| 5.3 | INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 52 |
| 5.4 | Análise elementar (EDX) | 55 |
| 5.1 | DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X | 56 |
| 5.2 | ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA..... | 58 |
| 6 | CONCLUSÕES | 64 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 66 |
| 8 | APÊNDICE | 75 |

| | | |
|-------|---|----|
| 8.1.1 | Gráficos de reação de primeira ordem dos ensaios de degradação catalítica da série L2. | 75 |
| 8.1.2 | Gráficos de reação de segunda ordem dos ensaios de degradação catalítica da série L2. | 76 |
| 8.1.3 | Gráficos de reação de primeira ordem dos ensaios de degradação catalítica da série L8. | 77 |
| 8.1.4 | Gráficos de reação de segunda ordem dos ensaios de degradação catalítica da série L8. | 79 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estação de tratamento de esgoto convencional..... | 17 |
| Figura 2 -Intervalos para diferentes pré-tratamentos à base de água em função da temperatura e pressão. A: auto hidrólise; B: região subcrítica; C: região supercríticas; as linhas representam o diagrama de fases da água. | 24 |
| Figura 3 - Publicações em periódicos e patentes a respeito dos processos de carbonização hidrotérmica em lodo de esgoto | 26 |
| Figura 4 - Mecanismo interfacial do sistema heterogêneo. (1) Fenton Homogêneo; (2) Catálise Heterogênea na superfície do mineral. | 32 |
| Figura 5 - Contribuição de cada setor industrial para a presença de efluente com corante no meio ambiente. | 35 |
| Figura 6 - Estrutura molecular do azo corante tartrazina | 37 |
| Figura 7 - (A) Imagem de satélite da localização da ETE-Jacuípe II na cidade de Feira de Santana; (B e C) Imagem aérea da ETE- Jacuípe II. | 38 |
| Figura 8 – (A) Imagem lateral do leito de secagem no início da descarga e (B) Imagem frontal do leito de secagem carregado de LE. | 39 |
| Figura 9 - Fluxograma do preparo dos catalisadores..... | 44 |
| Figura 10 -Curvas obtidas da análise termogravimétrica da amostra de lodo de esgoto | 51 |
| Figura 11 - FTIR dos catalisadores e precursores A: Amostras da Série 2, B: Amostras da Série 8..... | 53 |
| Figura 12 - Difratograma de raios X dos catalisadores e seus respectivos precursores. ♦ = SiO ₂ ; ♣ = γ-Fe ₂ O ₃ ; ♠ = α-Fe ₂ O ₃ | 56 |
| Figura 13 – Dados experimentais de degradação da tartrazina por meio do reagente Fenton heterogêneo das amostras L2A, L2B, SAC2A, SAC2B, SAC2A-Fe e SAC2B-Fe. A e C apresentam a relação de degradação do tempo em função da concentração final sobre inicial; B e D apresentam a relação de degradação do tempo em função do percentual de remoção. | 59 |
| Figura 14 – Dados experimentais de degradação da tartrazina por meio do reagente Fenton heterogêneo das amostras L8A, L08B, SAC8A, SAC8B, SAC8A-Fe, SAC8B-Fe e SAC8B-Fe ₂ . A e C apresentam a relação de degradação do tempo em função da concentração final sobre inicial; B e D apresentam a relação de degradação do tempo em função do percentual de remoção. | 61 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Produção da quantidade de lodo produzido em vários sistemas de tratamento de esgoto..... | 19 |
| Tabela 2 - Propriedades e composição química do lodo primário não tratado e do lodo digerido..... | 20 |
| Tabela 3 – Potencial de oxidação dos oxidantes mais comuns | 27 |
| Tabela 4 - Classificação e tipos de processos oxidativos avançados | 27 |
| Tabela 5 - Classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química..... | 35 |
| Tabela 6 – Faixa de granulometria das amostras de lodo de esgoto..... | 43 |
| Tabela 7 - Características físico-químicas do lodo de esgoto da ETE-Jacuípe II | 49 |
| Tabela 8 – Composição química dos precursores e dos catalisadores desenvolvidos.... | 55 |
| Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem das amostras L2A, L8A, SAC2A, SAC8A, SAC2A-Fe e SAC8A-Fe. | 63 |
| Tabela 10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem das amostras L2B, L8B, SAC2B, SAC8B, SAC2B-Fe, SAC8B-Fe e SAC8B-Fe2. | 63 |

1 INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto é um resíduo sólido ou semissólido precipitado no decorrer do tratamento de águas residuais e é considerado um material tóxico. É um material de composição complexa devido ser formado por biomassa microbiana, proteínas, gorduras, ureia, nitrogênio, ácido fosfórico, óxido de ferro, óxido de cálcio, sílica, alumina, metais tóxicos e outros poluentes emergentes. No entanto, é constituído principalmente por água e matéria orgânica, ou seja, o lodo de esgoto doméstico é um precursor em potencial para a preparação de carvão ou materiais carbonáceos.

A literatura indica que materiais carbonáceos produzidos a partir de lodo de esgoto tem potencial e ampla aplicabilidade no tratamento de águas residuais, tanto como adsorventes quanto como catalisadores ou suportes catalíticos. Smith e colaboradores, no ano de 2009, apresentaram uma revisão a respeito da produção de adsorventes a base de lodo de esgoto e suas aplicações no tratamento de água. Hadi e colaboradores, em 2015, publicaram uma revisão a respeito da preparação, caracterização e utilização de carvão ativado derivado do lodo para tratamento de águas residuais. Devi e Saroha, em 2016, revisaram a utilização de adsorventes baseados em lodo para remoção de vários poluentes. Essas possíveis aplicações se justificam devido suas propriedades texturais, assim como, pela presença de vários grupos funcionais na superfície do sólido.

Dentre as técnicas de produção de materiais carbonáceos, processos termoquímicos como gaseificação e pirólise são amplamente utilizados devido à viabilidade técnica de alteração de parâmetros de processo como taxa de aquecimento, temperatura e agentes ativadores, dependendo das composições e propriedades necessárias para o produto final. Porém, a aplicação de algumas dessas técnicas apresenta desvantagens como fonte de poluição secundária, produção de gases contaminantes, uso de agentes químicos e requer alto gasto energético. Nesse contexto, a carbonização hidrotérmica é uma alternativa que tem mostrado vantagens na formação de materiais de baixo custo e com alto potencial de aplicação como adsorventes e catalisadores.

A carbonização hidrotérmica é considerada uma carbonização artificial pela aplicação de altas temperaturas e pressões em suspensões de biomassa e a resultante é um produto de alto valor agregado (FUNKE E ZIEGLER, 2010; WANG et al., 2018). Além disso, as vantagens associadas ao processo de carbonização hidrotérmica consistem em não gerar produtos perigosos em seu processo, pois utiliza água no meio de reação.

Navalon et al. (2011) afirmam que o carvão ativado e outros materiais carbonáceos têm sido amplamente utilizados como catalisadores ou suporte catalítico para sistemas heterogêneos do tipo Fenton, atuando na degradação de diversos poluentes orgânicos na presença de H_2O_2 , por exemplo, fenóis, clorofenóis, corantes e antibióticos.

O processo Fenton é um processo oxidativo avançado que consiste na utilização de Fe^{2+} e H_2O_2 para a geração de radicais hidroxila. Este processo constitui um sistema eficiente, de baixo custo e fácil operação, cujo mecanismo principal é a geração de radicais hidroxila, extremamente reativos e capazes de reagir rapidamente com quase todos os compostos orgânicos presentes no meio aquoso. A presença de óxidos de ferro na composição do lodo de esgoto e a possibilidade de preparo do hidrocarvão a partir de sua matriz carbonácea tornam esse material um catalisador promissor para sistemas heterogêneos do tipo Fenton.

Com base no exposto, o presente trabalho consistiu na produção de materiais à base de lodo de esgoto, com vistas à sua aplicação como catalisadores ou suporte catalítico na degradação do corante tartrazina em meio aquoso por um mecanismo heterogêneo do tipo Fenton. Este estudo visa contribuir para o aproveitamento de lodo de esgoto na produção de novos materiais e sugerir uma rota para o desenvolvimento de novos catalisadores para remoção de corantes de um meio aquoso.

2 OBJETIVO GERAL

Sintetizar catalisadores alternativos a partir do lodo de esgoto para aplicação na degradação do azo corante tartrazina por um mecanismo tipo Fenton heterogêneo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar quanto aos parâmetros físico-químicos o lodo de esgoto da Estação de Tratamento de Esgoto – Subaé, da cidade de Feira de Santana – Ba
- b) Produzir catalisadores mássicos e suportados à base de lodo de esgoto pelo método de carbonização hidrotérmica em diferentes tempos de estabilização
- c) Caracterizar os diferentes materiais produzidos
- d) Avaliar o desempenho catalítico dos materiais na degradação do azo corante tartrazina por um mecanismo tipo Fenton heterogêneo
- e) Comparar o desempenho catalítico dos materiais frente à reação em estudo

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ORIGEM E PRODUÇÃO DO LODO DE ESGOTO

A urbanização é um estágio básico e inevitável no processo de modernização da sociedade (ZHANG, LIN, ZHAO, 2014). A expansão das cidades tem como consequência o crescimento do volume de águas residuais, também conhecida como esgoto ou água de serviço (TYAGI et al., 2009; ZHANG, LIN, ZHAO, 2014).

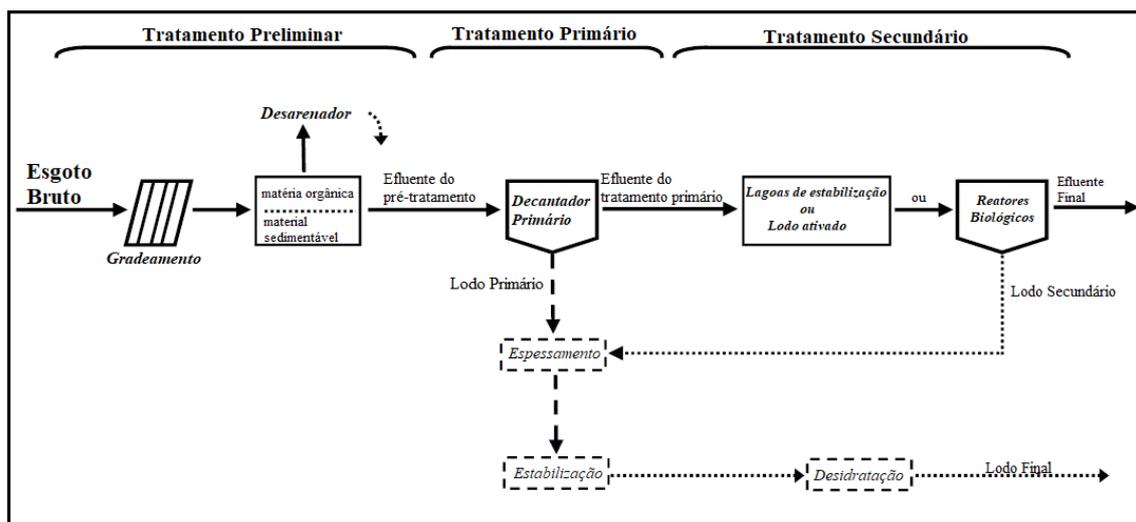
De acordo com Tchobanoglous et al (2014), o acúmulo de águas residuais não tratadas acarreta na decomposição da matéria orgânica presente, no acúmulo de sólidos grosseiros em suspensão, sólidos sedimentáveis, contaminação por microrganismos patógenos, presença de nutrientes, bem como na possibilidade de conter componentes ou compostos que são tóxicos para o meio ambiente.

3.1.1 Tratamento de esgoto

Devido aos problemas associados ao esgoto, é necessário que ele seja removido de sua fonte de geração e encaminhado para uma unidade de tratamento, denominada como Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), onde o efluente tratado estará disponível para reuso ou dispersão no meio ambiente. Os principais objetivos de uma ETE são concentrados na remoção da matéria orgânica, nutrientes, patógenos e remoção/recuperação de metais presentes (SANTOS, 2007).

Os processos de tratamentos de esgoto em uma ETE convencional são divididos em três etapas: preliminar, primária e secundária. A etapa preliminar tem como objetivo a remoção de sólidos grosseiros, a primária executa o processo de remoção de sólidos sedimentáveis e uma porcentagem da matéria orgânica, a secundária é voltada para a remoção da matéria orgânica remanescente e na remoção de nutrientes (SANTOS, 2007). A Figura 1 apresenta um esquema de uma ETE convencional.

Figura 1 - Estação de tratamento de esgoto convencional



Fonte: Adaptado de Syed-Hassan et al.(2017).

Os processos de tratamento executados nas etapas de uma ETE podem ser classificados como físicos, químicos e/ou biológicos. Os processos físicos são caracterizados pela remoção das substâncias por meio de gradeamento, floculação e filtração, os químicos pela utilização de produtos químicos para realização da coagulação e floculação, precipitação e oxidação química, e os biológicos pela remoção de contaminantes por meio de atividades metabólicas dos microrganismos, como por exemplo, a remoção da matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação (SANTOS, 2007).

Os sistemas de tratamento biológicos classificam-se como aeróbio (ocorre na presença de O_2), anaeróbio (ausência de O_2) e o anóxico (ocorre na ausência de O_2 e presença de nitrato). Esses processos tentam reproduzir, em condições controladas e em taxas mais elevadas, o que ocorre naturalmente quando o esgoto é lançado no corpo d'água, ou seja, a matéria orgânica é convertida em produtos mineralizados inertes por mecanismos naturais, fenômeno denominado autodepuração (SPERLING, 1996).

Os sistemas de tratamento anaeróbio de águas residuais mais utilizados são fossas sépticas, lagoas de estabilização e o emprego de digestores anaeróbios de lodo. Devido algumas limitações apresentadas pelos digestores anaeróbios, o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, ou *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), foi desenvolvido como uma alternativa para viabilizar o emprego de um reator, além da instalação de um dispositivo para retenção da biomassa e um sistema de coleta e combustão do biogás produzido (SANTOS, 2007).

Dentre as vantagens apresentadas pelo sistema UASB, destacam-se a elevada concentração de lodo no reator, a dependência do tempo de retenção celular com tempo de detenção hidráulica (TDH), ou seja, atingir uma alta idade de lodo com o reator operando com reduzido TDH. A redução da DBO em aproximadamente 65% com TDH na ordem de 6 horas para esgotos sanitários e custos de implementação estão na ordem de R\$20 a 40 *per capita*, motivo da alta popularidade do sistema no mundo (CHERNICHARO, 1997; SANTOS, 2007).

Os sistemas anaeróbios convertem uma faixa de 50 a 70% do material orgânico biodegradável em gás metano, removidos na forma gasosa, 5 a 15% da matéria orgânica é convertida na forma de biomassa microbiana, denominada lodo excedente do sistema, também conhecido como lodo secundário ou lodo biológico, e o material que não é convertido em biogás e biomassa está em cerca de 10 a 30% como material não degradado (CHERNICHARO, 1997).

3.1.2 Lodo de esgoto secundário

O resíduo sólido gerado no decorrer do tratamento do esgoto é denominado como lodo de esgoto (LE), pode ser considerado como um subproduto sólido ou semissólido precipitado durante o tratamento de esgoto, é constituído de partículas agregadas em floco que agem hidrodinamicamente como partículas únicas podendo estar em suspensão e/ou em uma matriz sólida (GURJAR; TYAGI, 2017).

De acordo com Andreoli, Von Sperling e Fernandes, 2001, o LE é um material rico em matéria orgânica, nutrientes (Fósforo e Nitrogênio) e possíveis contaminantes como metais, compostos orgânicos persistentes e patógenos, é constituído de aproximadamente 95% de água e 5% de sólidos totais. Com base nesse material seco, o material orgânico pode variar entre 35 a 65%, sendo o restante cinza mineral não combustível (GURJAR; TYAGI, 2017).

O processamento do lodo primário e secundário, reuso e disposição geram custos operacionais na ordem de 20 a 60% do orçamento de uma ETE (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001).

Com o crescimento do volume de LE ao longo dos anos, ocasionou-se um dos principais problemas para o saneamento. A destinação final adequada deste resíduo é

complexa, pois a sua composição possui as principais substâncias que atribuem um caráter nocivo do esgoto não tratado. O lodo resultante do tratamento biológico requer uma disposição adequada, pois a carga de matéria orgânica é semelhante ao esgoto bruto, no entanto, disposta de outra maneira, que também se decompõe e se torna agressiva para o meio ambiente (TCHOBANOGLIOUS et al., 2014).

No decorrer do processo do tratamento biológico do esgoto, parte da demanda química de oxigênio (DQO) removida é convertida na biomassa que constitui o lodo secundário. A quantidade do material produzido pode variar de acordo com o sistema adotado, assim como a configuração do sistema físico. A Tabela 1 apresenta dados da produção per capita de sólido seco (SS) referente a produção de lodo por diferentes sistemas, e tendo por base um lodo com 2% de sólido seco e 98% de umidade, ou seja, para cada 1 kg de lodo, 0,02 kg são sólidos seco e 0,98 kg de água (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001).

Tabela 1 - Produção da quantidade de lodo produzido em vários sistemas de tratamento de esgoto

| Tipo de tratamento | Teor de sólidos secos (%) | Massa de lodo (g SS hab ⁻¹ d ⁻¹) | Volume de lodo (L hab ⁻¹ d ⁻¹) |
|------------------------------------|---------------------------|---|---|
| Tratamento Primário (convencional) | 2 – 6 | 35 – 45 | 0,6 – 2,2 |
| Lagoa Facultativa | 5 – 15 | 12 – 32 | 0,1 – 0,25 |
| Lagoa Aerada Facultativa | 6 – 10 | 8 – 13 | 0,08 – 0,22 |
| Lodo ativado convencional | 1 – 2 | 60 – 80 | 3,1 – 8,2 |
| Lodo ativado – ação prolongada | 0,8 – 1,2 | 40 – 45 | 3,3 – 5,6 |
| Lodo anaeróbio – UASB | 3 – 4 | 12 – 18 | 0,3 – 0,6 |

Fonte: Adaptado de Andreoli; Von Sperling; Fernandes (2001)

De acordo com a Tabela 1, observa-se que, dos sistemas listados, a lagoa aerada facultativa é a que apresenta menor quantidade de lodo, tanto em massa quanto em volume, que é justificado pelo tempo de retenção de vários anos passando por um processo de digestão e adensamento. O lodo oriundo de um tratamento anaeróbio, pelo reator UASB, apresenta uma massa de 12 a 18 gramas de sólido seco por habitante dia. No Brasil estima-se que, no ano de 2017, cerca de 46% do esgoto coletado foram tratado, cujo volume foi de 4,2 bilhões de m³ (SNIS, 2017).

A composição e propriedades físico-químicas de cada lodo variam com a cultura local e o período do ano. Desta forma a literatura indica essa caracterização como fundamental para determinação da composição e concentração dos seus constituintes. A

Tabela 2, mostra a faixa da variação das propriedades físico-químicas e a composição típica do lodo primário não tratado e do lodo secundário.

Tabela 2 - Propriedades e composição química do lodo primário não tratado e do lodo digerido

| Constituinte | Lodo primário não tratado | | Lodo secundário | |
|--|---------------------------|--------|-----------------|--------|
| | Faixa | Típico | Faixa | Típico |
| Sólidos totais (%) | 2,0 – 8,0 | 5,0 | 6,0 – 12,0 | 10,0 |
| Sólidos totais voláteis (%) | 60,0 – 80,0 | 65,0 | 30,0 – 60,0 | 40,0 |
| Proteínas (%) | 20,0 – 30,0 | 25,0 | 15,0 – 20,0 | 18,0 |
| Nitrogênio (%) | 1,5 – 4,0 | 2,5 | 1,6 – 6,0 | 3,0 |
| Fósforo (%) | 0,8 – 2,8 | 1,6 | 1,5 – 4,0 | 2,5 |
| Potássio (%) | 0,0 – 0,4 | 0,1 | 0,0 – 3,0 | 1,0 |
| Celulose (%) | 8,0 – 15,0 | 10,0 | 8,8 – 15,0 | 10,0 |
| Ferro (como não sulfeto) (%) | 2,0 – 4,0 | 2,5 | 3,0 – 8,0 | 4,0 |
| Sílica (SiO ₂ , % ST) | 15,0 – 20,0 | – | 10,0 – 20,0 | – |
| pH | 5 – 8,0 | 6,0 | 6,5 – 7,5 | 7,0 |
| Conteúdo Energético (kJ kg ⁻¹) | 23000 – 29000 | 25500 | 93000 – 14000 | 11500 |

FONTE: Adaptado de Paul e Liu (2012)

Na Tabela 2, observa-se uma diferença entre os sólidos totais voláteis entre os dois tipos de lodo. A essa diferença associa-se ao fato de que, no lodo primário, os sólidos voláteis e orgânicos têm relação direta com parte da matéria orgânica passível de degradação, apresentando, portanto, uma maior fração orgânica ou biodegradável (REIS, 2012).

3.1.3 Estabilização do lodo secundário

A estabilização do LE pode ser definida como o processo no qual ele torna-se capaz de resistir a putrefação, reduzindo os odores e a quantidade de organismos patogênicos, o que permite o lodo ser disposto sem possíveis incômodos e danos ambientais. Existe um consenso entre alguns profissionais da área de saneamento e ambiental em que para o LE ser considerado estável, parte de sua matéria orgânica deve ser digerida por vias aeróbias ou anaeróbias (HARTENSTEIN, 1981).

O objetivo de estabilizar o lodo de esgoto consiste em mineralizar parte da matéria orgânica, conseqüentemente reduzindo os riscos associados a putrefação e os organismos patógenos (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001).

No processo de digestão anaeróbia, o processo acontece por meio de diversos grupos de organismos anaeróbios e facultativos, que assimilam e destroem simultaneamente a matéria orgânica. As principais características deste processo consistem na redução ou destruição de patógenos, estabilização da matéria orgânica e redução do volume. A digestão aeróbia ocorre por meio de processos de oxidação bioquímica realizados por bactérias que requerem o oxigênio dissolvido, degradando, portanto, uma fração da matéria orgânica do meio no qual estão inseridas (REIS, 2012).

O processo de estabilização do lodo tem sido amplamente utilizado há mais de 20 anos em todo o mundo. O processo de minimização do lodo é realizado por três processos: redução da água, redução do lodo por estabilização e redução através da disposição final (ANJUM, AL-MAKISHAH, BARAKAT, 2016).

3.1.3.1 Estabilização do lodo por métodos termoquímicos

Os métodos de tratamento termoquímicos são os mais eficientes para reduzir a razão de volume/peso do lodo de esgoto. Os métodos que mais se destacam são: incineração, que reduz o volume do lodo em até 96% convertendo em cinza estabilizada, a pirólise, que reduz o volume a 5,2% em massa de umidade e gaseificação que converte o conteúdo carbonáceo em gás combustível e cinzas. A redução da massa na pirólise e incineração são de 62 e 63%, respectivamente (TEOH e LI, 2020).

A carbonização hidrotérmica (~ 180e 250 °C) e liquefação hidrotérmica (~ 250 e 400 °C) são processos termoquímicos que objetivam a recuperação de combustíveis sólidos carbonáceo e bio-óleo, respectivamente. Na carbonização hidrotérmica, cerca de 60% da massa sólida de entrada são recuperadas como hidrochar (TEOH e LI, 2020).

Nos processos de oxidação supercrítica da água e oxidação úmida, toda a matéria orgânica é oxidada deixando como resíduo a matéria inorgânica. A técnica de derretimento do lodo é pouco relatada na literatura, onde o lodo é submetido a uma faixa de temperatura de 1200 a 1500 °C. Em elevadas temperaturas, a matéria orgânica é completamente queimada e a matéria inorgânica presente se torna um líquido que ao ser

resfriado solidifica em uma escória tipo vidro. A secagem que reduz a razão do volume/peso depende do teor de umidade do lodo (TEOH e LI, 2020).

3.2 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

O desenvolvimento de materiais estruturais e funcionais é um tema que tem sido alvo de inúmeras pesquisas. Nesse contexto, a biomassa reúne importantes características para produção desses materiais, que, além de ser encontrada na natureza, é uma fonte renovável com produção em larga escala. A produção de biomassa no mundo é de cerca de 118 bilhões de toneladas/ano, onde, só na agricultura, são cerca de 14 bilhões de toneladas/ano, e são descartadas, como resíduos, cerca de 12 bilhões de toneladas/ano (TITIRICI, FUNKE, KRUSE, 2015).

A definição de biomassa é resumida como substâncias orgânicas compostas majoritariamente de carbono, hidrogênio e oxigênio, com energia armazenada em suas ligações moleculares (TEKIN, KARAGÖZ, BEKTAŞ, 2014), ou seja, corresponde a qualquer matéria orgânica disponível de forma recorrente (RENTIZELAS, 2013).

O elemento carbono (“carvão” em Latim) é um dos mais versátil e difundido na natureza, pode ser encontrado em diferentes formas, como por exemplo diamante e grafite. A busca por novos materiais de baixo custo impulsiona o desenvolvimento de tecnologias para síntese de materiais carbonáceos por vários processos físicos e químicos. A conversão de biomassa e resíduos urbanos em materiais carbonáceos ainda não é muito estudada, mas é um tópico de pesquisa que vem ganhando espaço (TITIRICI, FUNKE, KRUSE, 2015).

Em 1911, o pesquisador Friedrich Bergius acreditava que seria possível realizar a “reação água-gás” e produzir H_2 de acordo com a reação $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, se as condições de temperaturas e pressão fossem satisfeitas, seu objetivo era inibir a formação do monóxido de carbono. Ao utilizar turfa como matéria prima para o carvão em seus experimentos, observou-se que o resíduo carbonáceo tinha a mesma composição elementar do carvão natural. Bergius descobriu que o material precursor tinha que estar em contato com água, pois em temperaturas amenas (200 °C) e em alta pressão não acontecia a decomposição em gases, e essa formação é o que se refere como “carbonização hidrotérmica” (TITIRICI, FUNKE, KRUSE, 2015).

Hoekman, Broch e Robbins, 2011, produziram um carvão a partir de uma biomassa lignocelulósica por meio do processo de carbonização hidrotérmica e a quantidade mensurada de energia do carvão foi entre 25 e 35 MJ kg⁻¹, chegando a cerca de 40% maior que a biomassa precursora.

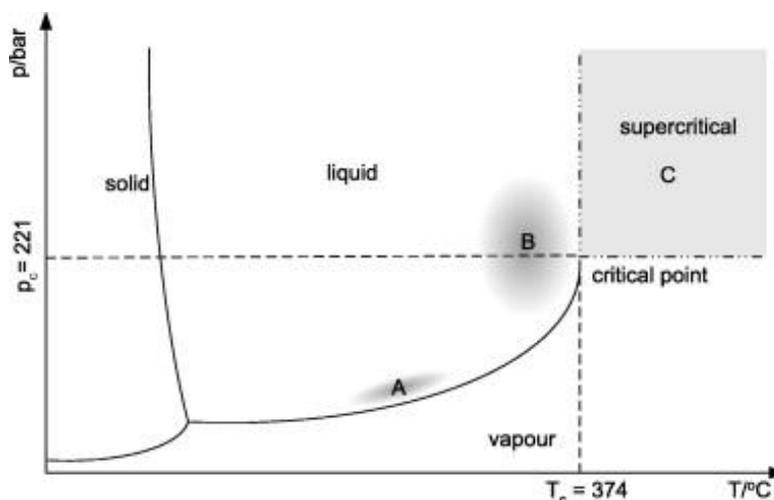
Hidrochar é o nome do sólido derivado do processo de carbonização hidrotérmica. Esse sólido vem se destacando por apresentar uma alta densidade de massa e energia, melhor desidratação e desempenho de combustão como combustível sólido. O hidrochar pode ser utilizado como estratégia para o sequestro de carbono, melhorias no solo, produção de bioenergia e remediação de poluição de águas residuais (WANG et al, 2018).

3.2.1 Processo de carbonização hidrotérmica

Com o aumento no interesse dos princípios da química verde, a substituição de alguns solventes por outros mais seguros e o uso de matéria prima renovável ajudam a tornar os processos mais sustentáveis. Tecnologia hidrotérmica apresenta-se na perspectiva de uma alternativa ambientalmente amigável no processamento de biomassa com alto teor de umidade (SILVEIRA et al, 2015).

O processo de carbonização hidrotérmica ocorre na região subcrítica mostrada na Figura 2, letra B. Nessa região as características da água mudam drasticamente quando abaixo de 374 °C, e qualquer aumento de temperatura diminui sua constante dielétrica, enfraquecendo as ligações de hidrogênio e aumentando a dissociação da água em íons hidrônio (H₃O⁺) e íons hidroxila (OH⁻). O aumento de íons H₃O⁺ torna o meio favorável para a reação de catálise ácida de compostos orgânicos sem adição de ácido (WANG et al, 2018). Na região apontada pela letra A, ocorre os processos de auto hidrólise, que utiliza água quente comprimida e pressão acima do ponto de saturação (GÍRIO et al, 2010).

Figura 2 -Intervalos para diferentes pré-tratamentos à base de água em função da temperatura e pressão. A: auto hidrólise; B: região subcrítica; C: região supercríticas; as linhas representam o diagrama de fases da água.



FONTE: Gírio et al, 2010

No decorrer do processo de carbonização hidrotérmica, a biomassa é aquecida na região subcrítica da água, entre a temperatura de 150 a 200 °C em pressões autogênicas por períodos superiores a 1 hora. Os mecanismos de decomposição da matéria prima são semelhantes ao da pirólise seca: hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação. A decomposição hidrotérmica inicia-se na hidrólise, que requer baixa energia de ativação, onde os principais componentes da biomassa são menos estáveis sob condições hidrotérmicas, necessitando de baixa temperatura para decomposição. A hemicelulose e lignina, por exemplo, decompõem-se na faixa de temperatura de 180 a 200 °C e a celulose se decompõe acima de 220 °C. A temperatura e o tempo influenciam no produto, no entanto, a temperatura é o parâmetro decisivo no processo (LIBRA et al, 2011).

O processo de carbonização hidrotérmica produz rendimentos de sólidos mais elevados, maior quantidade de compostos orgânicos solúveis em água e menor quantidade de gases, principalmente CO₂, que no processo de pirólise seca. A estrutura física do hidrochar tem uma semelhança próxima ao carvão natural. As razões de hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono são menores do que no precursor, devido a evolução de água e dióxido de carbono nas reações de desidratação e descarboxilação (LIBRA et al, 2011).

Os resultados dos experimentos de carbonização hidrotérmica apontam que a biomassa, sem uma estrutura de celulose cristalina, produz nanopartículas carbonáceas

com tamanhos de partículas que dependem do tempo de carbonização e da concentração do meio, e para biomassa com estrutura de celulose cristalina são obtidos uma fase contínua de carbono, interpenetrada por um sistema contínuo de nanoporos. O produto sólido é formado na etapa da reação de recondensação (LIBRA et al, 2011).

3.2.2 Lodo de esgoto para produção de hidrochar

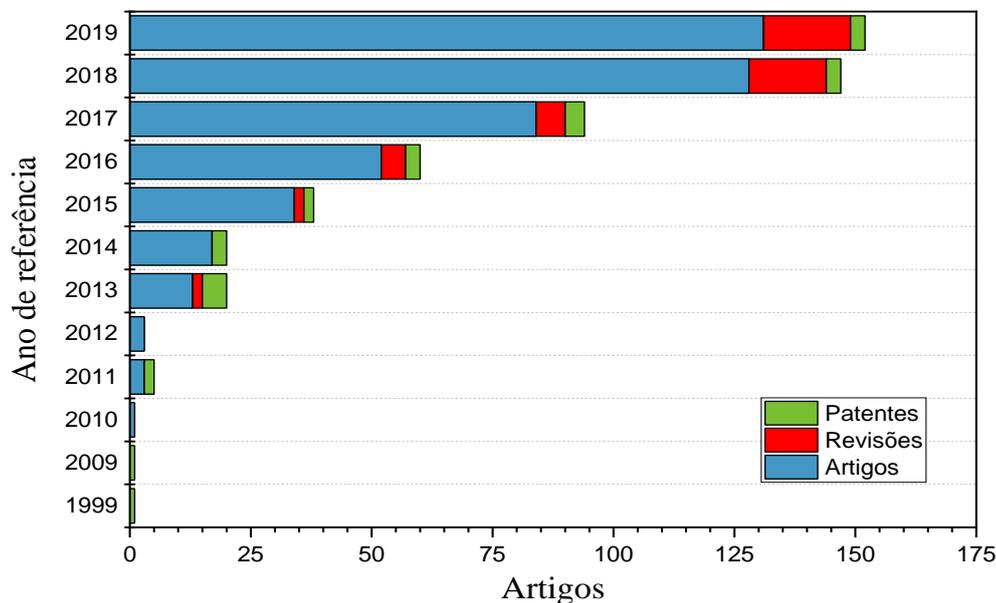
A conversão de biomassa em carvão pelo processo de pirólise tem priorizado o material com baixa quantidade de água, pois economiza a energia associada ao processo de secagem ou evaporação no decorrer da reação. Dessa forma, uma ampla variedade de matéria-prima renovável perde espaço neste processo como, por exemplo, esterco de animal, resíduos humanos, resíduos de agricultura, algas e lodo de esgoto, abrindo espaço para o gerenciamento destes resíduos por meio do processo de carbonização hidrotérmica (LIBRA et al, 2011, WANG et al, 2018).

Considerando o baixo custo da técnica de carbonização hidrotérmica, ela se apresenta como uma alternativa promissora para o gerenciamento sustentável de lodo de esgoto. As principais vantagens incluem a economia no processo de secagem, a completa esterilização, destruição de componentes orgânicos, como os fármacos, além do produto ser utilizado como adsorvente, fonte de combustível sólido e condicionador de solo. A aplicação desse material no solo provavelmente leva à retenção de nutrientes, redução da resistência à tração, aumento na condutividade hidráulica e melhora a capacidade de retenção de água, além de ser um meio de sequestro de carbono (ZHANG et al, 2014; PENG et al, 2017).

Um levantamento de artigos científicos a respeito do processo de carbonização hidrotérmica em lodo de esgoto realizado no *Web of Science*, utilizando as seguintes palavras chaves “Sewage Sludge” e “hydrothermal carbonization”, mostrou a relevância dessa técnica no meio científico do ano de 1999 a 2019. A Figura 3 apresenta a evolução anual das publicações e, no período de 1999 a 2012, são somados 11 publicações, 4 patentes e 7 artigos. A partir do ano de 2013 é evidente o crescimento no número de publicações, sendo 13 artigos, 5 patentes e 2 revisões, e no ano de 2019 foram publicados 131 artigos, 3 patentes e 18 revisões. Esses números demonstram o

interesse pelo meio científico e o ano de 2019 teve 87% a mais que o ano de 2013 (que se destaca em relação aos anos anteriores).

Figura 3 - Publicações em periódicos e patentes a respeito dos processos de carbonização hidrotérmica em lodo de esgoto



Fonte: Web of Science, 2020

De acordo com o levantamento, a China é o país com mais publicações, totalizando 375 publicações, seguido da Alemanha e Estados Unidos da América com 51 e 43 publicações, respectivamente. O Brasil divide a nona colocação com a Austrália com 14 publicações.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) consistem na geração de espécies altamente oxidantes que atuam mineralizando a matéria orgânica. A ocorrência de um POA acontece em duas etapas: (a) formação do radical *in situ* e (b) reação com o material a ser degradado. O potencial do uso do radical hidroxila como oxidante está atribuído ao seu elevado potencial de oxidação como pode ser visto na Tabela 3 (GUERRA-RODRÍGUEZ et al, 2018).

Tabela 3 – Potencial de oxidação dos oxidantes mais comuns

| Oxidante | Potencial de Oxidação (V) |
|---|---------------------------|
| Flúor (F ₂) | 3,0 |
| Radical Hidroxila (OH [•]) | 2,8 |
| Radical Sulfato (SO ₄ ^{•-}) | 2,5 – 3,1 |
| Ozônio (O ₃) | 2,1 |
| Persulfato (S ₂ O ₈ ²⁻) | 2,1 |
| Peroximonosulfato (HSO ₅ ⁻) | 1,8 |
| Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) | 1,8 |
| Permanganato (MnO ₄ ⁻) | 1,7 |
| Dióxido de Cloro (ClO ₂) | 1,5 |
| Cloro (Cl ₂) | 1,4 |

Fonte: GUERRA-RODRÍGUEZ et al, 2018

Existem vários processos oxidativos avançados que se diferenciam pelo precursor do radical hidroxila utilizado, mecanismo de geração do mesmo, utilização ou não de catalisadores e, se o processo for catalítico, pode ser homogêneo ou heterogêneo (BOLTON, TUMAS e TOLMAN, 1996; MOTA et al, 2008; YAP et al, 2019). Mota e colaboradores, 2008, apresentaram subdivisões dessas classificações em termos do processo com e sem o uso da luz, Tabela 4.

Os POAs têm sido descritos na literatura como opção viável para o tratamento de efluentes e águas residuárias, pois, devido à sua alta eficiência, é capaz de promover a degradação rápida de diversos poluentes (PERALTA-HERNÁNDEZ et al, 2018).

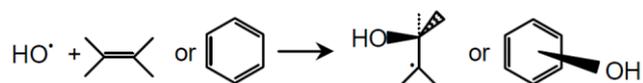
Tabela 4 - Classificação e tipos de processos oxidativos avançados

| Processos não fotoquímicos | Processos fotoquímicos |
|--|--|
| Processos homogêneos | |
| Ozonação em meio alcalino (O ₃ /HO ⁻) | Fotólise da água no ultravioleta a vácuo |
| Ozonação com peróxido de hidrogênio (O ₃ /H ₂ O ₂) | UV/H ₂ O ₂ |
| Fenton (Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ /H ₂ O ₂) | UV/O ₃ |
| Eletro-oxidação | UV/O ₃ /H ₂ O ₂ |
| Descarga eletro-hidráulica – ultrassom | Foto-Fenton (Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV) |
| Oxidação húmida | |
| Oxidação supercrítica da água | |
| Processos Heterogêneo | |
| Oxidação catalítica do ar úmido | Fotocatálise Heterogênea (ZnO/UV, SnO ₂ /UV, TiO ₂ /UV, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV) |

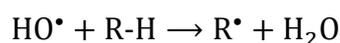
FONTE: Mota et al, 2008

Os poluentes em meio aquoso podem ser oxidados pelo radical (OH^\bullet) através de diferentes mecanismos básicos. Mota e colaboradores, 2008, descrevem os mecanismos de reação desse radical com os compostos orgânicos:

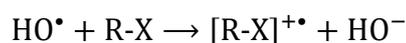
- i. Adição eletrofílica de um radical hidroxila em compostos orgânicos, tanto insaturado quanto aromático, que contêm ligação π para a formação de radicais orgânicos, equação 1
- ii. Abstração do hidrogênio, reagindo o radical hidroxila com um composto alifático saturado, equação 2
- iii. Transferência do elétron com redução do radical hidroxila em um ânion hidroxila por um substrato orgânico, equação 3. O ataque desse radical ao substrato depende das espécies presente em água, ou das espécies originadas no processo de mineralização, tais como carbonato e bicarbonato, equações 4 e 5.



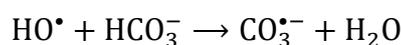
Equação 1



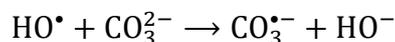
Equação 2



Equação 3



Equação 4



Equação 5

A teoria do estado de transição explica os mecanismos envolvidos nos POAs, que, por sua vez, fornece orientação teórica para a busca do POA mais eficiente. De acordo com a teoria do estado de transição, as taxas de oxidação dos compostos orgânicos pelo radical hidroxila são muito maiores que as taxas dos agentes oxidantes comuns. Isso está atribuído ao fato da reação do radical ter uma barreira energética de ativação muito menor que os demais oxidantes (TANG, 2004).

As principais vantagens que um POA apresenta no tratamento de águas residuais são: o forte poder de oxidação, mineralização total das espécies inorgânicas, versatilidade e eficiência, decomposição dos reagentes utilizados como oxidante e condições operacionais de pressão e temperatura ambiente e inibição da geração de resíduos. O consumo energético elevado para os sistemas com fontes de emissão de radiação UV, custo de manutenção e o valor elevado dos agentes oxidantes são alguns pontos negativos no uso de um POA (ARAÚJO et al, 2016).

3.3.1 POA com base no radical hidroxila.

O radical hidroxila é o agente oxidante mais reativo para o tratamento de águas por POA, o seu potencial de oxidação pode variar de 2,8 V, quando em pH 0, até 1,95 V, quando em pH 14 (TCHOBANOGLOUS et al, 2014). O seu comportamento é altamente não seletivo e reage rapidamente com várias espécies, a taxa de reação está na ordem de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (HUANG, DONG, TANG, 1993).

As reações com compostos orgânicos e radical hidroxila produzem radicais centrados no carbono (R^\bullet ou $\text{R}^\bullet\text{-OH}$). Na presença de O_2 , esses radicais podem ser transformados em radicais peroxil orgânico (ROO^\bullet). Com a formação de espécies reativas, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$), os radicais reagem ainda mais, conduzindo à degradação química e até a mineralização de compostos orgânicos. O tempo de vida do radical hidroxila é curto, por este motivo, devem ser produzidos *in situ* durante o processo (DENG e ZHAO, 2015).

O ozônio é um oxidante forte, em que a oxidação direta do O_3 é um processo seletivo, que reage com a forma ionizada e dissociada de compostos orgânicos, com taxa de reação na ordem de 10^0 a $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ a s}^{-1}$. No entanto, sob determinadas condições, o radical hidroxila é produzido para iniciar a oxidação, equação 6 (DENG e ZHAO, 2015).



O processo de produção de OH^\bullet a partir do Ozônio pode ser melhorado significativamente, utilizando alguns oxidantes ou irradiação. No sistema chamado peroxone ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), a decomposição do O_3 para produção do radical hidroxila é melhorado com a produção do hidroperóxido produzido a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, equações 7 e 8 (DENG e ZHAO, 2015).



O uso de radiação UV com O_3 produz H_2O_2 como um oxidante adicional através da fotólise do O_3 , equação 9. Por consequência, o radical hidroxila pode ser gerado através das reações de ozonação (equação 6), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (equação 7 e 8), e fotólise do peróxido de hidrogênio (equação 10) (DENG e ZHAO, 2015).



Outro meio de obtenção do radical hidroxila é através da absorção de fótons na presença de catalisadores ou oxidantes. O catalisador mais comum utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2), suas partículas são excitadas para produzir vacâncias positivas na banda de valência ($h\nu_{vb}^+$) com capacidade oxidativa e elétrons na banda de condução (e_{cb}^-), equação 11. As reações do OH^- , H_2O e $\text{O}_2^{\bullet-}$ na superfície do TiO_2 , são descritas nas equações 12, 13 e 14, respectivamente (DENG e ZHAO, 2015).



Deng e Zhao, 2015, descrevem ainda a presença de oxidantes como o H_2O_2 ou O_3 sob irradiação UV para obtenção de OH^\bullet , equação 15. Comprimentos de onda menores que 242 nm sob a água também podem produzir OH^\bullet , processo denominado fotólise da água, equação 16.



Entre os metais que são capazes de ativar o peróxido de hidrogênio para produção de radicais hidroxila, o ferro é metal mais usado, em um processo denominado reação Fenton.

3.4 PROCESSO FENTON

O Processo Fenton consiste na decomposição catalítica do H_2O_2 em radical $\cdot\text{OH}$. Nesse processo são utilizados catalisadores à base de ferro, podendo ser homogêneo ou heterogêneo. No processo homogêneo, os catalisadores são íons de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) em meio aquoso, enquanto no processo heterogêneo são utilizados catalisadores sólidos.

Os dois processos, apresentam o mesmo ciclo reacional, em que, a conversão cíclica dos íons Fe^{2+} em Fe^{3+} e dos íons Fe^{3+} em íons Fe^{2+} resulta na formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), respectivamente.

O processo Fenton é normalmente conduzido à temperatura ambiente e pressão atmosférica. É um processo simples, no qual os reagentes são facilmente encontrados, fácil de armazenar e manusear. O tempo de reação é o menor entre todos os POAs e o sistema de implementação do processo é simples, não necessitando de instalações complicadas de reatores. Desta forma, tem sido aplicado extensivamente em diversos tratamentos de efluentes como indústrias têxteis, indústrias petrolíferas, fábricas de papel, instalações de processamento de cortiças, tratamento de resíduos de lamas, lixiviados de aterros, solos contaminados, etc. (BOKARE e CHOI, 2014).

O pH é um dos principais fatores limitantes do processo Fenton. Uma faixa ótima para a reação de Fenton é de 2,0 a 4,0. Em um pH acima de 5,0 as espécies Fe III precipitam na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ interrompendo a extensão do ciclo catalítico, já que irá diminuir a interação com o H_2O_2 e portanto, a produção dos radicais hidroxilas será afetada (DENG e ENGLINHARDT, 2006).

Para superar a limitação com relação ao pH foi proposto o desenvolvimento de sistemas em fase heterogênea. Nesse processo, utilizam-se sistemas imobilizados de ferro em uma matriz ou mesmo óxidos de ferro, assim as espécies de ferro podem efetivamente produzir radicais hidroxilas a partir da oxidação do peróxido de hidrogênio, sob condições de pH não controlado e a possibilidade de precipitação do metal pode ser descartada (POURAN, RAMAN e DAUD, 2014).

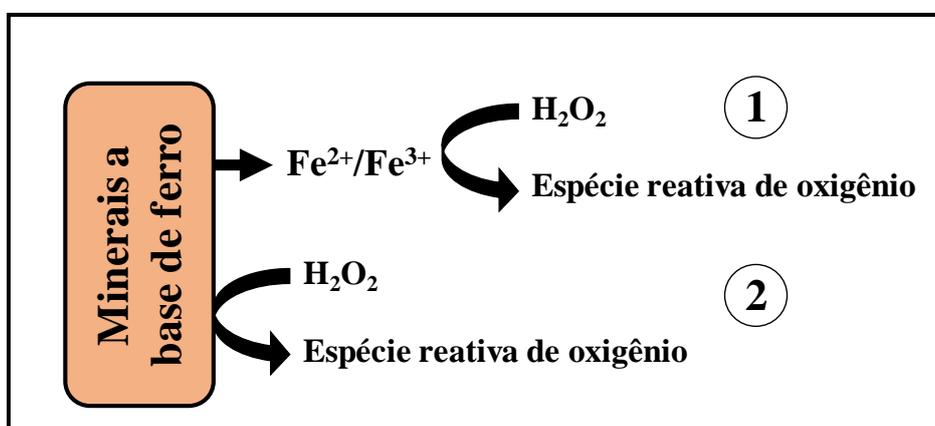
No Processo Fenton em fase heterogênea, as etapas físicas e reações químicas ocorrem em sítios ativos na superfície do catalisador, onde a transferência de massa limita a adsorção das espécies reagentes. Ao final da reação, as espécies são desorvidas e deixam os locais ativos disponíveis para um novo conjunto se fixar à superfície do catalisador e reagir. Diversos materiais porosos podem ser utilizados como suporte para os óxidos de ferro, como por exemplo, carvão ativado, argilas, zeólitas, polímeros, e etc. (POURAN, RAMAN e DAUD, 2014).

A aplicação dos processos heterogêneos, como uma possível solução aos processos homogêneos, está atribuída à viabilidade sobre uma ampla faixa de pH, permitindo a mineralização de poluentes em condições de pH não controlado e também em ambientes contaminados com limitação de ajuste de pH, sem a precipitação de hidróxido de ferro (REZAEI, VIONE, 2018; POURAN, RAMAN, DAUD, 2014). Isso é

explicado por que as espécies de ferro, tais como o íon férrico, são “imobilizadas” na estrutura do catalisador. Como os catalisadores apresentam lixiviação limitada de íons de ferro, eles podem ser recuperados depois da reação e permanecerem ativos para serem aplicados em um novo ciclo (GARRIDO-RAMÍREZ, THENG, MORA, 2010).

Tyre, Watts e Miller, 1991, propuseram a reação de Fenton heterogêneo, a partir do tratamento de quatro contaminantes em solo, utilizando peróxido de hidrogênio. Os estudos foram realizados empregando uma série de reatores em batelada com uma matriz de concentração de ferro e solo. As soluções de dieldrina ($C_{12}H_8Cl_6O$), hexadecano ($CH_3(CH_2)_{14}CH_3$), trifluralina ($C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$) e pentaclorofenol (C_6HCl_5O) foram preparadas e adicionadas ao solo como contaminantes. A solução de peróxido de hidrogênio foi adicionada após a adição de 1 mL de $FeSO_4$. Além de serem os pioneiros no estudo do processo Fenton Heterogêneo, os pesquisadores em referência propuseram dois possíveis mecanismos interfaciais para este sistema, Figura 4, (1) a reação pode ocorrer por meio da lixiviação do ferro da superfície induzindo a uma reação homogênea, ou, (2) por catálise heterogênea, que é realizada na superfície do material, a figura apresenta uma ilustração desses mecanismos.

Figura 4 - Mecanismo interfacial do sistema heterogêneo. (1) Fenton Homogêneo; (2) Catálise Heterogênea na superfície do mineral.

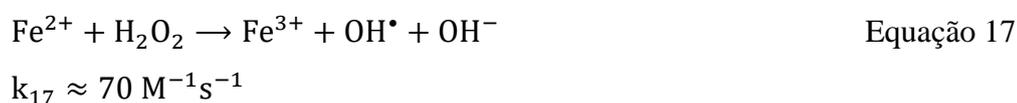


Fonte: Adaptado de He et al, 2015

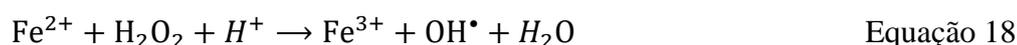
3.4.1 Estudo cinético do Processo Fenton.

O mecanismo cinético ajuda na compreensão dos fatores envolvidos que ocorrem em cada etapa do processo, proporcionando valores de referência para aplicação prática e, conseqüentemente, direcionando para uma decisão segura, assim como para avaliação dos impactos causados pelo processo (LIU et al, 2018).

Na literatura encontram-se muitos trabalhos que descrevem o mecanismo cinético do Processo Fenton. Os autores Haber e Weiss, 1932, propuseram a existência e função dos radicais livres no sistema e consideraram a essência da reação como a formação do radical hidroxila a partir da catálise no decorrer da reação em cadeia entre o peróxido de hidrogênio e o composto de ferro bivalente (Fe^{2+}), Equação 17. Outros autores como Neyens e Baeyens, 2003, Jain et al, 2018 e Liu et al, 2018, trazem uma melhor descrição deste mecanismo.



A reação apresentada na Equação 17 ocorre em meio ácido, cuja faixa de pH para o processo está entre 2,8 a 3,0, equação 18 (JAIN et al, 2018). Essa condição está atribuída ao fato do íon ferro permanecer solúvel e o complexo hidroxil-ferro (III) existir em baixa concentração. Os valores de $\text{pH} > 7$ se tornam indesejáveis pois os íons de ferro (III) precipitam na solução e passarão a existir na forma de complexo, tais como oxihidróxidos hidratados ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), impedindo/dificultando o processo (ZHANG e ZHOU, 2019).



Neyens e Baeyens, 2003, apontam a Equação 18 como o início da reação em cadeia que consiste em uma reação de transferência de elétron entre o Fe^{2+} e H_2O_2 e o fim da reação em cadeia está representada na equação 19. Os íons férricos (Fe^{3+}) formados podem catalisar o peróxido de hidrogênio, decompondo-o em água e oxigênio, íons ferrosos e radicais também são formados nestas reações, Equações 20 a 24.



$$k_{19} \approx 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{20} \approx 0,001 - 0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{22} \approx 1,3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{23} \approx 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k_{24} \approx 3,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

A oxidação da matéria orgânica pelo radical hidroxila acontece devido à abstração de prótons que produzem radicais orgânicos (R^\bullet), que são altamente reativos e podem ser oxidados futuramente, a equação 25 descreve essa reação. Os compostos orgânicos podem ser completamente convertidos em CO_2 , água e para os casos de compostos orgânicos substituídos, sais inorgânicos se o tratamento for continuado, se os reagentes não limitarem a reação (NEYENS e BAEYENS, 2003).

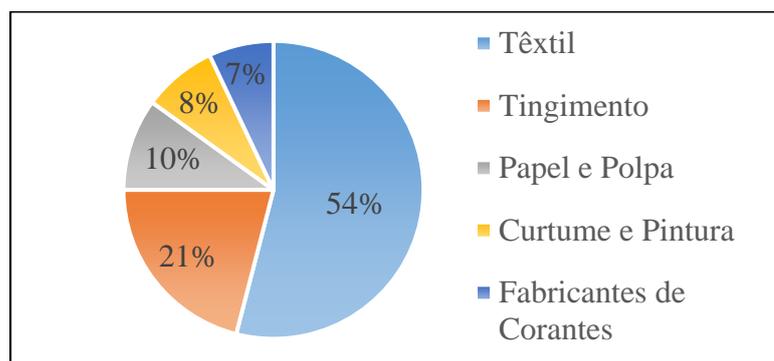


3.5 CORANTES

Os corantes naturais estão presentes na sociedade desde as antigas civilizações como um componente da estrutura socioeconômica. O uso destas substâncias pelo homem é conhecido desde 2000 a.C., entretanto, hoje em dia, os corantes naturais foram largamente substituídos pelos sintéticos. (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016)

Os corantes sintéticos são essenciais em muitos processos industriais, tais como o tratamento de couro, fabricação de papel, tecidos, alimentos, pinturas e outros. Uma vez que eles têm alcançado seu propósito, que é atribuir cor ao produto, muitos são descartados no corpo d'água sem os devidos cuidados, provocando um risco ambiental. A Figura 5 mostra as porcentagens da contribuição de lançamentos de efluentes com corantes no meio ambiente para cada processo industrial. A quantidade exata de descartes por cada processo é desconhecida. (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018)

Figura 5 - Contribuição de cada setor industrial para a presença de efluente com corante no meio ambiente.

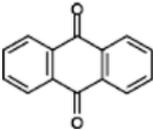
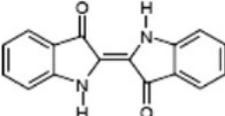


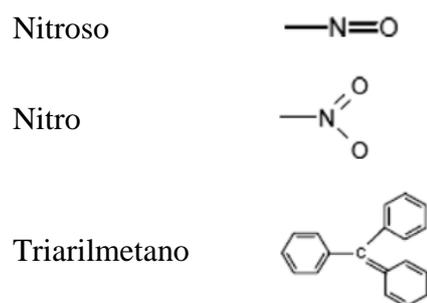
Fonte: Adaptado de Katheresan, Kansedo e Lau, 2018.

A definição básica para corante é a de um composto químico que pode se conectar à superfície do sólido para atribuir uma cor. Os corantes são substâncias com estrutura molecular complexa e possuem a característica de serem resistentes a ação de detergentes, o que os tornam interessantes para a indústria. A sua natureza recalcitrante é preocupante quando descartado na hidrosfera, além de atribuir uma cor indesejável, reduzem a penetração de luz solar no meio aquático e são resistentes à degradação fotoquímica e biológica. (YAGUB et al., 2014)

Os corantes podem ser classificados como naturais ou sintéticos. Os naturais são obtidos a partir de plantas e animais por meio de métodos físicos, os sintéticos são compostos orgânicos que são sintetizados artificialmente (LIPSKIKH et al., 2018). Devido a uma variedade extensa de tipos de corantes comerciais, aproximadamente 100000 tipos de corantes, eles podem ser classificados quanto à sua estrutura, cor e métodos de aplicação (Tabela 5).

Tabela 5 - Classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química.

| Classe do Corante | Cromosfera |
|-------------------|--|
| Azo | —N=N— |
| Antraquinona |  |
| Indigoide |  |



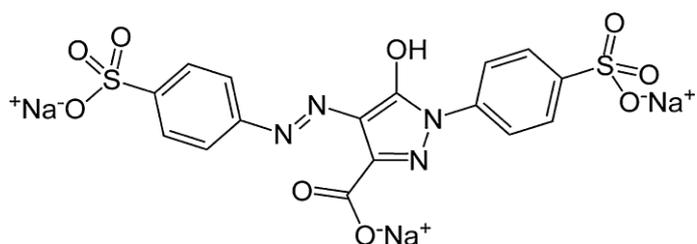
Fonte: Adptado de Yagub et al, 2014.

3.5.1 Tartrazina

Os azos corantes são amplamente utilizados pela indústria de alimentos, fármacos e cosméticos. Constituem o grupo mais importante dos corantes orgânicos artificiais, pois representam cerca de 70% do total produzido mundialmente. As estruturas moleculares dos azos são caracterizadas por um ou mais grupos unidos por uma ligação dupla de nitrogênio, que é o grupo cromóforo ($R_1-N=N-R_2$). Os azos corantes mais comuns utilizados pela indústria de alimentos são os de coloração amarela (tartrazina (E102) e amarelo crepúsculo (E110)) e os de coloração vermelha (azorubina (E122), ponceou 4R (E124), vermelho alura (E129) e amaranto (E123) (LIPSKIKH et al., 2018; PALAS; ERSÖZ; ATALAY, 2017).

O corante tartrazina (Figura 6), com nomenclatura oficial (IUPAC) Sal Trissódico-5-hidroxi-1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonato-fenilazo)-H-pirazol-3 carboxilato é também conhecido como E102, e FD&C Yellow 5, sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão, classificado como monazo corante orgânico sintético cuja fórmula molecular é $C_{16}H_9N_4O_9S_2 \cdot 3Na$, massa molar $534,36 \text{ g mol}^{-1}$, solubilidade em água de $20 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$ e em $<0,1 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$ etanol. Pode ser identificado e quantificado por espectrofotometria UV-VIS, cujo comprimento de onda máximo de absorção é 426 nm (soluções aquosas em pH 7)

Figura 6 - Estrutura molecular do azo corante tartrazina



Fonte: Lipskikh et al, 2018

A degradação de muitos azos corantes pode provocar um efeito mutagênico e cancerígeno a organismos vivos e, com isso, acaba levantando uma preocupação ambiental. A tartrazina é altamente solúvel em água e pode representar os grupos sulfonatos dos azos corantes. É comumente utilizada em produtos farmacêuticos, como na cápsula de medicamentos e xaropes, produtos cosméticos e como aditivos alimentares. A sua presença em altas concentrações torna-se um produto tóxico, no ser humano pode causar hiperatividade, asma, eczema, câncer na tireoide, lúpus, infertilidade e outros. Portanto, é vital o tratamento dos efluentes contendo essa substância em diferentes concentrações antes da descarga para evitar prejuízos ambientais. (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018)

Os métodos convencionais para tratamento de azo corantes não são eficientes para a eliminação dessas espécies, logo, métodos efetivos e economicamente viáveis têm sido desenvolvidos. Os processos de oxidação avançada têm ganhado espaço devido à sua eficiência na purificação de água, pois eles são baseados na formação de um agente oxidante forte, como o radical hidroxila (OH^\bullet), que são capazes de mineralizar os poluentes orgânicos. (PALAS; ERSÖZ; ATALAY, 2017)

O material foi transportado em caminhão específico para transporte de efluente para a Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS), onde ficou disposto em leito de secagem cujas dimensões são de 2 metros de comprimento, 1 metro de largura, e 0,5 m de profundidade (volume de 1 m³), ver Figura 8, para desidratação a céu aberto nas dependências da Equipe de Estudos e Educação Ambiental da UEFS (EEA).

Figura 8 – (A) Imagem lateral do leito de secagem no início da descarga e (B) Imagem frontal do leito de secagem carregado de LE.



As coletas de cada amostra foram realizadas como definida na norma NBR 10007/97, que descreve uma forma adequada para se obter uma amostra representativa do lodo. A norma prevê a divisão imaginária de uma rede de quatro subáreas de maneira que as variações dessa descarga de LE sejam representadas. Após a retirada de uma subamostra de cada subárea, com pá coletora, elas foram misturadas em balde de 20 litros e encaminhadas para o laboratório.

As coletas do lodo de esgoto foram realizadas com 07 e 48 dias de permanência no leito de secagem e denominadas LES02 e LES08, respectivamente. Retirou-se cerca de 50 gramas da quantidade total coletada para caracterização físico-química e o remanescente seco em estufa a uma temperatura de 105 °C por 72 horas, acondicionadas em vaso plástico com tampa de capacidade de 8 litros, identificados e rotulados para os demais ensaios.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO

A caracterização físico-química do lodo de esgoto foi realizada com as seguintes análises: pH, teor de sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV), teor de umidade, determinação de nitrogênio total pelo método Kjeldahl (NTK), determinação do carbono orgânico total.

4.2.1 pH

A determinação do índice de acidez foi realizada pela medida do pH (potencial de hidrogênio), que expressa a concentração de íons de hidrogênio $[H^+]$ presente no lodo. De acordo com o ensaio descrito pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA–AWWA–WEF, 1995), a medida consiste na inserção direta do eletrodo de um pHmetro calibrado em suspensão aquosa com uma concentração de 5 gramas de lodo para 25 mL de água destilada, à temperatura ambiente.

4.2.2 Teor de Sólidos Totais e Sólidos Totais Voláteis

A análise do teor de ST foi realizada de acordo com a norma NBR 10664/1989 e o ensaio descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Os sólidos totais são definidos como o material residual que permanece na cápsula após a evaporação da umidade presente na amostra, após secagem em estufa à temperatura de 105 °C, até massa constante. O ST é calculado por meio da equação 26. (APHA–AWWA–WEF, 1995)

$$ST \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{V}$$

Equação 26

em que: m_1 representa a massa da cápsula vazia em mg; m_2 é a massa da cápsula com o resíduo total em mg; V é o volume da amostra em mL.

De acordo com a norma NBR 10664/1986, os valores dos STV são obtidos pela diferença dos valores dos sólidos totais e sólidos fixos (SF). O método para determinar o valor do sólido fixo é análogo ao realizado para encontrar o valor de ST, se diferenciando quanto ao equipamento de aquecimento da amostra, forno mufla, e faixa de temperatura, $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. O material remanescente após a calcinação é definido como sólidos fixos. O STV é calculado pela equação 27:

$$\text{SF (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(m_3 - m_1) \times 1000}{V} \quad \text{Equação 27}$$

em que, m_1 representa a massa da cápsula vazia em mg; m_3 é a massa da cápsula com o resíduo fixo em mg; V é o volume da amostra em mL.

4.2.3 Teor de umidade

O ensaio de teor de umidade foi realizado seguindo o método descrito pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater segundo a equação 28. (APHA–AWWA–WEF, 1995)

$$\% \text{ umidade} = 100 \times \text{ST} \quad \text{Equação 28}$$

4.2.4 Determinação de nitrogênio total pelo método Kjeldahl

O nitrogênio total Kjeldahl (NTK) foi determinado como descrito pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA–AWWA–WEF, 1995). Este é um método titulométrico utilizado para determinar a quantidade de nitrogênio orgânico e amoniacal em amostras inorgânicas, sólidas ou líquidas.

O método consiste na digestão da amostra por aquecimento com ácido sulfúrico (H_2SO_4), na presença de catalisador. A determinação do NTK no lodo de esgoto foi realizada utilizando, como catalisadores, o sulfato de cobre (CuSO_4), sulfato de potássio

(K₂SO₄) e selênio (Se). O método é baseado em três etapas: digestão, destilação e titulação.

Na etapa de digestão, o nitrogênio orgânico é retido na solução na forma de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄). O procedimento desta etapa consistiu em adicionar 0,55 g da mistura catalítica e 0,1 g de lodo em tubos digestores. Em seguida, adicionou-se ao tubo 5 mL de H₂SO₄ e a mistura reacional foi submetida a um aquecimento até a faixa de 350 °C. A digestão foi finalizada quando o líquido apresentou uma aparência translúcida. O branco foi preparado utilizando a mistura catalítica, H₂SO₄ e água destilada.

No processo de destilação o amônio (NH₄⁺) é deslocado por adição de uma base forte (NaOH 40% (m/V)) em um destilador microkjedahl.

Na etapa de titulação, a amônia digerida foi determinada após a destilação com vapor utilizando uma solução de ácido bórico 4% (m/V). O excesso de amônia é determinado por titulometria com uma solução padrão de H₂SO₄ (0,05 mol L⁻¹), na presença de uma mistura de indicadores (verde bromocressol e vermelho de metila). O cálculo da concentração de nitrogênio é realizado com a equação 29.

$$(\text{mg NTK})/\text{L} = \left(\frac{(A-B) \times N \times 14000}{m_{\text{amostra}}} \right) \quad \text{Equação 29}$$

em que, A é o volume titulado do ácido para a amostra em mL; B é o volume de ácido titulado para o branco em mL; N é a normalidade do ácido utilizado para a titulação; e m é massa da amostra do lodo de esgoto.

4.2.5 Determinação do carbono orgânico total

O Carbono Orgânico Total (COT) foi estimado dos valores de Sólidos Voláteis Totais (STV) usando o fator de correção igual a 1,86, equação 30. (PEREIRA et al., 2006)

$$\text{COT} = \frac{\text{STV}}{1,86} \quad \text{Equação 30}$$

4.3 BENEFICIAMENTO DO LODO DE ESGOTO

As amostras LES02 e LES08 foram maceradas manualmente e com uso moderado de força, cuja finalidade foi a redução dos aglomerados. Após esse processo, os precursores passaram por um processo de peneiramento e classificados em duas faixas de granulometria: < 80 mesh (passante em 80 mesh) e entre 200 e 100 mesh (passante em 100 mesh e retido em 200mesh), **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 6 – Faixa de granulometria das amostras de lodo de esgoto

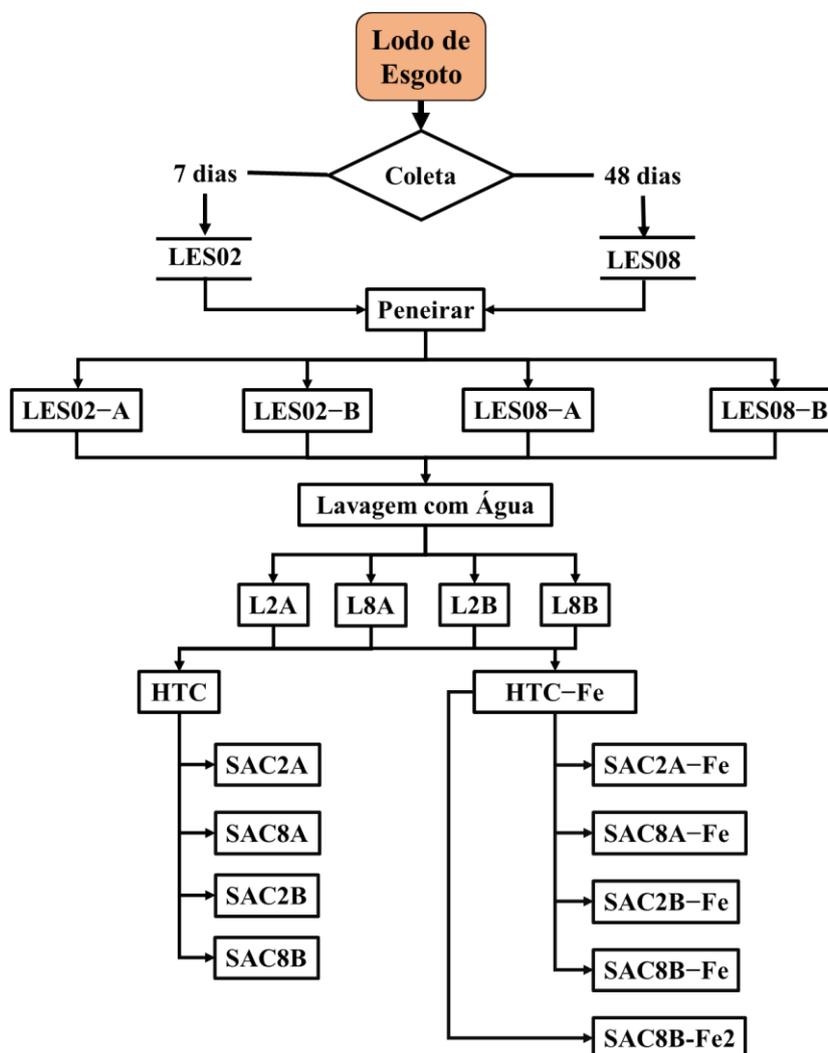
| Amostra Bruta | Granulometria (mesh) | Abertura da malha (mm) | Amostra Peneirada |
|---------------|----------------------|------------------------|-------------------|
| LES02 | 200 < L < 100 | 0,074 – 0,149 | LES02-A |
| LES08 | 200 < L < 100 | 0,074 – 0,149 | LES08-A |
| LES02 | L < 80 | 0,177 | LES02-B |
| LES08 | L < 80 | 0,177 | LES08-B |

O símbolo L representa o grão do lodo de esgoto.

4.4 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os materiais LES02-A, LES02-B, LES08-A, LES08-B foram utilizados como matéria prima para a síntese dos catalisadores a serem aplicados na degradação da tartrazina por reação de Fenton heterogêneo e cada um desses materiais foi submetido à carbonização hidrotérmica, impregnação úmida de ferro seguida de carbonização hidrotérmica.

Figura 9 - Fluxograma do preparo dos catalisadores



4.4.1 Lavagem das amostras de lodo de esgoto com água deionizada.

Amostras de referência foram preparadas pela lavagem do lodo de esgoto com água deionizada. O procedimento adaptado de Yuan e Dai (2014) consistiu em pesar 10 gramas de cada amostra, transferir para erlenmeyer de 250 mL, misturar com 90 mL de água deionizada e agitar por 3 horas. Após o processo de agitação, a amostra foi filtrada e seca em estufa a 105°C por 24 horas. As amostras LES02-A e LES08-A foram

peneiradas em malha de 100 mesh (abertura 0,177 mm) e as amostras LES02-B e LES08-B foram peneiradas em malha de 80 mesh (abertura 0,177 mm). Os materiais foram denominados de acordo o método utilizado, número de identificação da amostra e faixa de granulometria final, portanto, L2A, L2B, L8A, L8B são as denominações referentes ao produto dos materiais precursores LES02-A, LES02-B, LES08-A, LES08-B, respectivamente.

4.4.2 Síntese de catalisadores por carbonização hidrotérmica (HTC).

Carbonização hidrotérmica (HTC) – o método adaptado de Yuan e Dai, 2014, consistiu em agitar uma suspensão de 10 g lodo de esgoto beneficiado em 90 mL de água deionizada por 180 min. Em seguida, a suspensão foi transferida para autoclave (Teflon de 100 mL) e mantida em estufa a uma temperatura de 180 °C por 6 horas. Após a HTC, o material foi lavado com 60 mL de etanol e com alíquotas de 50 mL de água deionizada sucessivas vezes até pH constante, seco em estufa a 105 °C por 24 horas e peneirados nas respectivas malhas em estudo. Os materiais foram denominados de acordo o método utilizado, tempo de permanência no leito de secagem e faixa de granulometria final, portanto, SAC2A, SAC2B, SAC8A, SAC8B são as denominações referentes aos catalisadores sintetizados dos materiais precursores L2A, L2B, L8A, L8B, respectivamente.

4.4.3 Síntese de catalisadores por impregnação úmida de ferro e carbonização hidrotérmica (HTC-Fe)

Impregnação úmida de ferro e carbonização hidrotérmica (HTC-Fe) – o método adaptado de Yuan e Dai, 2014, consistiu em agitar uma suspensão de 10 g de lodo de esgoto beneficiado em 70 mL de solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1}) por 180 min. Em seguida, a suspensão foi transferida para autoclave (Teflon de 100 mL) e mantida em estufa a uma temperatura de 180 °C por 6 horas. Após a HTC, o material foi lavado com 60 mL de etanol e com alíquotas de 50 mL de água deionizada sucessivas vezes até pH

constante, seco em estufa a 105 °C por 24 horas e peneirados nas respectivas malhas em estudo.

Os materiais foram denominados de acordo o método utilizado, tempo de permanência no leito de secagem e faixa de granulometria final, portanto, SAC2A-Fe, SAC2B-Fe, SAC8A-Fe, SAC8B-Fe são as denominações referentes ao produto dos materiais precursores L2A, L2B, L8A, L8B, respectivamente.

O catalisador SAC8B-Fe₂ foi produzido a partir do precursor LES08-B por impregnação úmida com sulfato ferroso seguida de carbonização hidrotérmica com maior relação massa/H₂O: 20 g lodo de esgoto/70 mL H₂O.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E CATALISADORES

Os precursores foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A estrutura cristalina foi identificada por Difração de Raios X (DRX) e a composição dos óxidos presentes nas amostras foram determinadas por um método semi-quantitativo por Fluorescência de Raios X (EDX).

4.5.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Os dados da análise termogravimétrica foram obtidos a partir de um aparelho Shimadzu DTG-H60, cuja faixa de temperatura investigada foi de 25 a 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ com uma taxa de fluxo de ar sintético e de N₂ de 50 mL min⁻¹.

4.5.2 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos por um equipamento da marca Perkin Elmer e modelo Spectrum One, a região investigada foi de 4000 a 400 cm^{-1} , operando no modo ATR (Attenuated Total Reflectance), usando a massa das amostras pulverizadas com resolução do aparelho em 4 cm^{-1} e 32 acúmulos por espectro.

4.5.3 Análise Elementar (EDX)

O objetivo da análise elementar foi de determinar a composição dos óxidos presentes em cada amostra. As análises foram realizadas de modo semi-quantitativo em um espectrofotômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia da marca Shimadzu EDX720, operando com fonte de ródio.

4.5.4 Difração de raios X

As estruturas cristalinas foram identificadas a partir dos difratogramas obtidos por um difratômetro da marca Bruker D2 Phase, utilizando como fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$), gerando 30 kV e 10 mA e usando um filtro de níquel de 1.0 mm e um bloco de 1.0 mm. As reflexões foram obtidas na faixa de ângulo de 2θ entre 10° e 100° , com uma velocidade de scanning de 2° min^{-1} .

4.6 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA

4.6.1 Preparo de soluções

As soluções utilizadas foram preparadas em vidrarias lavadas com detergente sem a presença de fosfato. As soluções do corante tartrazina foram preparadas a partir de uma solução estoque de 100 mg L^{-1} , armazenadas em frascos âmbar para evitar a incidência da luz. As soluções de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 1 mol L^{-1} , foram preparadas em balões volumétrico de 250 mL em instantes anteriores à aplicação, e por fim, foram preparados 100 mL de solução saturada de sulfito de sódio (Na_2SO_3). As soluções de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e etanol foram utilizadas em padrão analítico.

4.6.2 Ensaios de adsorção e degradação

Na ausência de peróxido de hidrogênio e na presença de sólidos porosos, os corantes podem ser removidos do meio aquoso por mecanismos de adsorção. Portanto, antes de realizar a degradação do corante tartrazina pelo processo Fenton, foram realizados experimentos de adsorção para conhecer o comportamento dos materiais. Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente. Os experimentos de adsorção foram conduzidos em tubos de reação de 15 mL. Uma suspensão contendo $2,6 \times 10^{-2} \text{ g}$ do catalisador em 13 mL da solução aquosa de tartrazina (10 mg L^{-1}) foi colocada sob agitação por 120 minutos. A suspensão contendo tartrazina e o catalisador apresentou pH 5,0. A reação de Fenton foi iniciada pela adição de 1 mL de H_2O_2 (PA). A mistura foi agitada durante um período de 10 a 120 minutos. Após agitação, o volume de 0,5 mL de solução aquosa saturada de sulfito de sódio (Na_2SO_3) foi adicionado ao sistema. As amostras foram separadas por centrifugação por 10 min (3000 rpm) e a concentração final do corante foi determinada em espectrofotômetro UV/Vis Femto 600 Plus a 426 nm. Os experimentos de adsorção e testes de catálise foram realizados em triplicata para estimar a eficiência dos experimentos e os erros experimentais foram avaliados pelo cálculo de desvio padrão da média.

A eficiência da remoção do corante em cada intervalo de tempo foi determinada com base nos valores de absorbância média da solução no tempo t , conforme a equação 31.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

Equação 31

A comparação entre os desempenhos dos catalisadores foi realizada através da análise das taxas de reação determinadas pelos modelos de cinética de primeira e segunda ordem. As expressões (32) e (33) abaixo descrevem os modelos cinéticos aplicados (Youssef et al., 2016):

$$\text{Cinética de reação de primeira ordem: } C_t = C_o e^{-k_1 t} \quad \text{Equação 32}$$

$$\text{Cinética de reação de segunda ordem: } \frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + k_2 t \quad \text{Equação 33}$$

Em que: C_o e C_t são as concentrações de tartrazina no tempo de reação zero e no tempo t , respectivamente. k_1 e k_2 são as constantes das taxas de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Os ajustes dos modelos matemáticos para estudos cinéticos foram avaliados estatisticamente pelo coeficiente de correlação (R^2).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO DE ESGOTO

Os resultados da caracterização físico-química do lodo de esgoto obtido da ETE-Jacuípe II estão listados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 7 - Características físico-químicas do lodo de esgoto da ETE-Jacuípe II

| PARÂMETROS | LES 02 08/11/2018 | LES 08 19/12/2018 |
|--|----------------------|----------------------|
| pH | 8,34 ± 0,01 | 6,10 ± 0,08 |
| COT (%) | 47,80 ± 1,73 | 43,06 ± 0,90 |
| Nitrogênio Total (g kg ⁻¹) | 15,67 ± 0,72 | 8,40 ± 0,23 |

| | | |
|-----------------------------------|--------------|--------------|
| Sólidos Totais (% (m/m)) | 32,53 ± 0,02 | 52,13 ± 0,09 |
| Sólidos Totais Voláteis (% (m/m)) | 88,90 ± 3,22 | 80,09 ± 1,67 |
| Umidade (%) | 67,47 ± 0,02 | 47,90 ± 0,09 |

Os valores apresentados acima são referentes as médias das análises e seus desvios padrão

O lodo de esgoto ficou disposto no leito de secagem a céu aberto por um período de até 48 dias. A umidade foi reduzida de forma gradativa ao longo das semanas, apresentando um teor médio de umidade de 67,47% para a amostra LES02 e de 47,90% para a amostra LES08. Nesse período de 08 de novembro de 2018 a 19 de dezembro de 2018, de acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2019) ocorreu um acumulado de precipitação de chuva de aproximadamente 140 mm. Essa precipitação não impediu a desidratação do lodo de esgoto porque os períodos de estiagens no semiárido baiano são muito longos, mas contribuiu para manter umidade adequada para a atividade microbiológica, o que auxilia no processo de estabilização (Reis et al. 2012).

A variação temporal no valor de pH foi de 8,34 a 6,10 para as amostras LES02 e LES08, respectivamente. Fialho et al (2005) estabelecem a faixa de pH entre 5,5 a 8,5 como ótima para a estabilização da matéria orgânica por microrganismos. No entanto, valores de pH alto como 8,34, apresentado em LES02, podem diminuir a eficiência do processo, prolongando em alguns dias.

O percentual de sólidos totais (ST) presentes nas amostras de lodo de esgoto variaram de 32,53 a 52,13% e o sólidos totais voláteis (STV) variaram de 67,47 a 47,90%. Sólidos totais (ST) são definidos tecnicamente como todas as substâncias que permanecem na cápsula após a secagem total de um determinado volume de amostra. O aumento do teor de resíduos sólidos totais mostra a evolução no processo de estabilização do leito de secagem (UGGETTI et al., 2009).

A alteração do teor de carbono na composição do lodo de esgoto é resultado da decomposição da matéria orgânica durante o processo de desidratação. O teor de carbono foi estimado a partir dos valores de sólidos totais e o resultado confirmou o aumento do grau de mineralização ocorrido na amostra LES08. Desta forma, os valores de 47,80 e 43,06% para as amostras LES02 e LES08, respectivamente, estão de acordo com essa observação. O envelhecimento do lodo tende a reduzir a quantidade de carbono orgânico total (GOVI, CIAVATTA e GESSA, 1993).

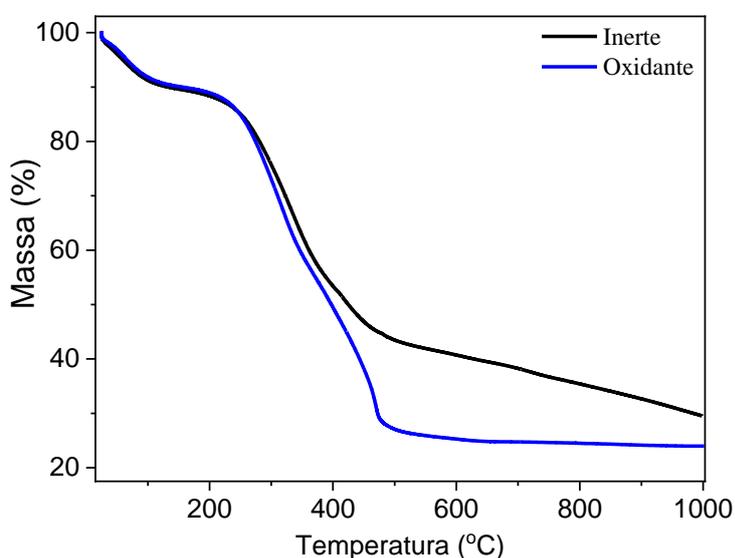
Os resultados do nitrogênio total apresentaram tendência decrescente no período de 48 dias, passando de 15,67 g kg⁻¹ para 8,40 g kg⁻¹ nas amostras LES02 e LES08,

respectivamente. Bittencourt et al. (2014) realizaram uma avaliação temporal do nitrogênio total e encontraram resultados semelhantes ao presente estudo. Os valores de nitrogênio total estão associados ao tipo e eficiência do tratamento e à origem do lodo de esgoto.

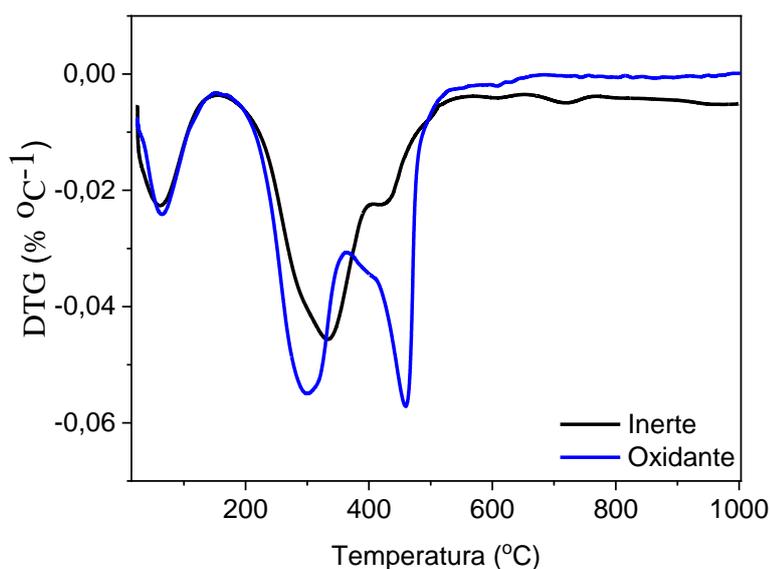
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

Considerando que os perfis de decomposição das amostras de lodo de esgoto são bastante semelhantes, a amostra LES08 foi definida como representativa para avaliar a perda de massa em função da temperatura em duas atmosferas diferentes: atmosfera inerte (pirólise) e em atmosfera oxidante (combustão). As curvas de análise termogravimétrica (TG e DTG) da amostra LES08 são apresentadas nas Figuras 10 (A) e 10(B), respectivamente.

Figura 10 -Curvas obtidas da análise termogravimétrica da amostra de lodo de esgoto



(A)



(B)

A perda de massa da amostra de lodo LES08 em ambas as atmosferas foi bastante significativa, indicando o alto teor de matéria orgânica deste precursor. Na pirólise a perda foi de cerca de 70% e na combustão de 76%. O perfil de decomposição do LES08 mostrou as etapas características do lodo de esgoto doméstico, indicando a perda de água adsorvida em temperaturas abaixo de 200°C, decomposição do material biodegradável entre 200 e 500°C e perda de massa atribuída ao material inorgânico acima de 500°C (Gómez-Rico et al., 2005).

5.3 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

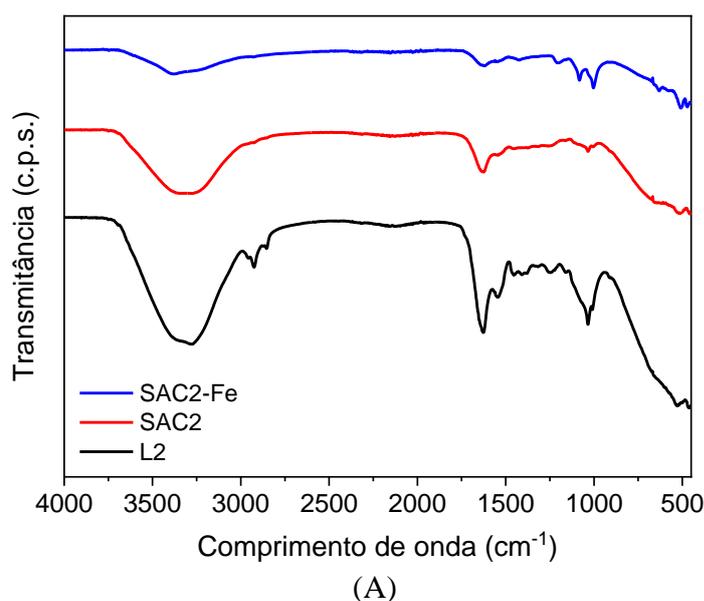
Os espectros infravermelhos são mostrados na Figura 11. É possível observar nos espectros de FTIR, modos vibracionais centrados em números de onda próximos a 3400, 2900, 1600, 1430, 1250 e 1040 cm^{-1} . Esses modos vibracionais variaram em intensidade ou desapareceram dependendo do método de preparação dos materiais (L2 e L8).

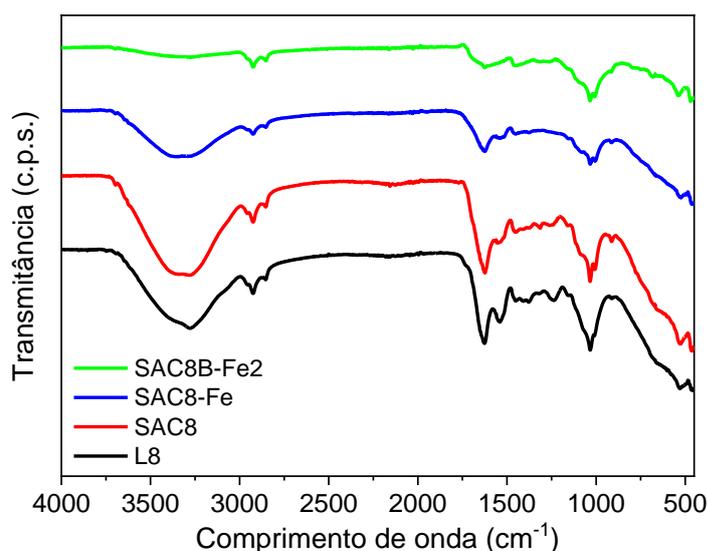
A banda presente em torno de 3400 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos de ligação O–H devido às interações inter e intramoleculares devido às deformações de ligações de hidrogênio e/ou estiramentos N–H associados à presença de grupos amino

(COATES, 2000). Devido à natureza orgânica dos precursores dos materiais desenvolvidos no presente estudo, sugere-se a presença de álcoois, ácidos carboxílicos, amidas e aminas (CHAN E WANG, 2018). As bandas de baixa intensidade na região de 2900 cm^{-1} são características do estiramento C–H de grupos metil e metileno. A banda que aparece na região próximo a 1600 cm^{-1} é característica de estiramentos vibracionais de grupos carbonila (estiramento de C=O em COO–) de amidas alifáticas. Segundo Silva et al, 2012, a banda intensa que aparece em torno de 1040 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração O–H de compostos minerais presente no lodo de esgoto, enquanto Li et al, 2017, atribuem esses estiramentos como oriundos da ligação Si–O dos grupos Si–O–Si.

Analisando os espectros das amostras L2 e L8 podemos notar bandas semelhantes, mas com intensidades menores para a amostra L8. Associa-se este comportamento à redução nos parâmetros ST, STV, COT e nitrogênio total devido ao aumento no tempo de permanência no leito de secagem. As bandas na região de 1430 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo vibracional referente à deformação angular no plano da ligação O–H e estiramentos de COO– em ácidos carboxílicos e ao estiramento de C–O em ácido carboxílico ou vibrações de estiramento C–O em fosfato ésteres (COATES, 2000; SILVA et al., 2012, SMIDT and SCHWANNINGER, 2005)

Figura 11 - FTIR dos catalisadores e precursores A: Amostras da Série 2, B: Amostras da Série 8





(B)

Nas amostras SAC2 e SAC8, notou-se redução na intensidade das bandas localizadas na região de comprimento de onda de 1750 a 1000 cm^{-1} e o desaparecimento das bandas na região de 3000 a 2800 cm^{-1} em SAC2. Esses resultados sugerem o desaparecimento de grupos funcionais presentes na matéria orgânica após a carbonização hidrotérmica. Comportamento semelhante foi observado por Xu e Jiang (2017), que relataram a decomposição do lodo de esgoto durante a carbonização hidrotérmica com a liberação de gases H_2 , CH_4 , CO_2 . Diante do exposto, é provável que a dissolução e decomposição da matéria orgânica do lodo durante o tratamento hidrotérmico resultaram na diminuição da intensidade das bandas e desaparecimento de outras.

Verificou-se que os materiais SAC2-Fe e SAC8-Fe apresentaram comportamento semelhante nos mesmos comprimentos de onda observados nas amostras SAC2 e SAC8. Em SAC2-Fe, percebeu-se uma alteração na região de comprimento de onda de 1300 a 900 cm^{-1} , Xu e Jiang, 2017, sugeriram que a adição do íon ferro promoveu a decomposição e hidrólise de macromoléculas orgânicas. Como essa região é característica de polissacarídeos, hidrocarbonetos insaturados e aromáticos que são comuns no lodo de esgoto, resultaram nas alterações das bandas nesta região. Observou-se ainda, redução das bandas na região de comprimento de onda de 3700 a 3100 cm^{-1} na amostra SAC8-Fe2. Hossain et al, 2011, investigaram a influência da temperatura de pirólise na produção do biochar de lodo de esgoto e concluíram que os grupos O-H e N-H orgânicos são sensíveis ao aumento de temperatura, desta maneira,

é provável que a redução da banda tenha ocorrido devido a uma alteração da razão de massa/solução no processo de síntese do SAC8-Fe₂, levando ao aumento da pressão e temperatura interna.

5.4 ANÁLISE ELEMENTAR (EDX)

A composição química das amostras de lodo de esgoto e dos catalisadores preparados por carbonização hidrotérmica foi determinada como óxidos por EDX, Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química dos precursores e dos catalisadores desenvolvidos

| Óxidos (%) | L2 | SAC2 | SAC2-Fe | L8 | SAC8 | SAC8-Fe |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Fe ₂ O ₃ | 32,55 ± 0,04 | 30,16 ± 0,04 | 49,96 ± 0,05 | 34,24 ± 0,04 | 31,94 ± 0,04 | 48,47 ± 0,04 |
| CaO | 14,17 ± 0,03 | 12,26 ± 0,03 | 2,93 ± 0,01 | 13,23 ± 0,03 | 13,87 ± 0,03 | 2,72 ± 0,01 |
| SiO ₂ | 13,30 ± 0,07 | 17,00 ± 0,08 | 17,04 ± 0,06 | 14,22 ± 0,08 | 13,41 ± 0,07 | 13,24 ± 0,09 |
| SO ₃ | 12,90 ± 0,04 | 8,53 ± 0,03 | 10,16 ± 0,03 | 9,95 ± 0,04 | 9,52 ± 0,03 | 11,90 ± 0,04 |
| P ₂ O ₅ | 7,34 ± 0,05 | 8,30 ± 0,05 | 5,72 ± 0,04 | 7,44 ± 0,05 | 7,41 ± 0,05 | 7,58 ± 0,05 |
| ZnO | 6,44 ± 0,02 | 7,38 ± 0,02 | 5,46 ± 0,02 | 7,22 ± 0,03 | 7,49 ± 0,03 | 3,88 ± 0,02 |
| Al ₂ O ₃ | 6,31 ± 0,09 | 8,09 ± 0,09 | 4,48 ± 0,08 | 6,16 ± 0,10 | 7,59 ± 0,10 | 8,54 ± 0,15 |
| TiO ₂ | 3,45 ± 0,02 | 4,51 ± 0,02 | 1,79 ± 0,01 | 3,89 ± 0,02 | 4,14 ± 0,02 | 1,69 ± 0,01 |
| Outros | 3,54 | 3,76 | 2,46 | 3,66 | 4,64 | 1,98 |

Os principais óxidos identificados nos precursores e catalisadores foram SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ e P₂O₅, Tabela 7. Embora as quantidades de cada componente possam variar de maneira significativa dependendo da fonte do esgoto, dos processos e operações unitárias aplicados no tratamento de lodo, essa é uma distribuição usual para lodos de esgotos domésticos e os materiais deles derivados (Chang et al, 2020).

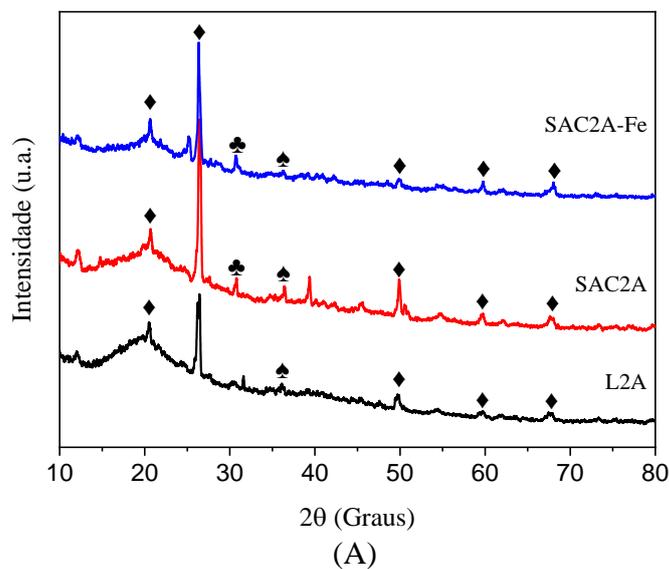
O óxido de ferro (III) é o composto com maior concentração percentual em todas as amostras. Os precursores L2 e L8 apresentaram teores de 32,55 e 34,24 respectivamente. No processo de carbonização hidrotérmica, ocorreu uma redução percentual no composto Fe₂O₃ de 32,55 % para 30,16 % para a amostra SAC2 e de 34,24 % para 31,94% para a amostra SAC8. Os materiais que foram impregnados com ferro, amostras SAC2-Fe e SAC8-Fe, evidenciaram como esperado, um aumento na quantidade percentual de Fe₂O₃ para os quais foram encontrados, respectivamente, os

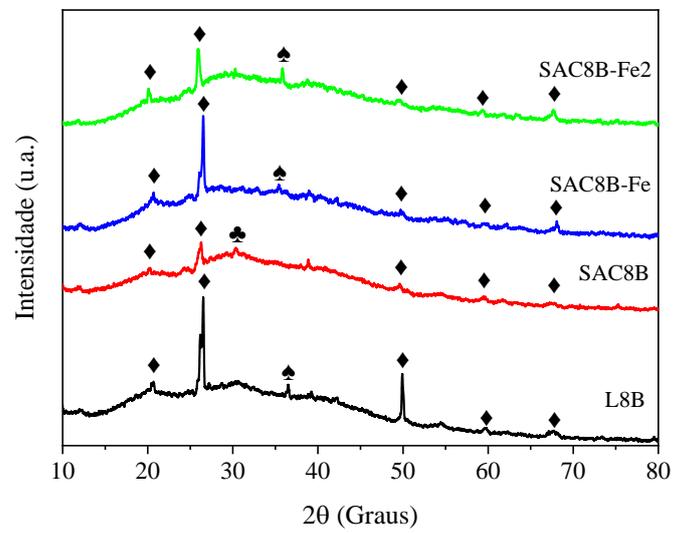
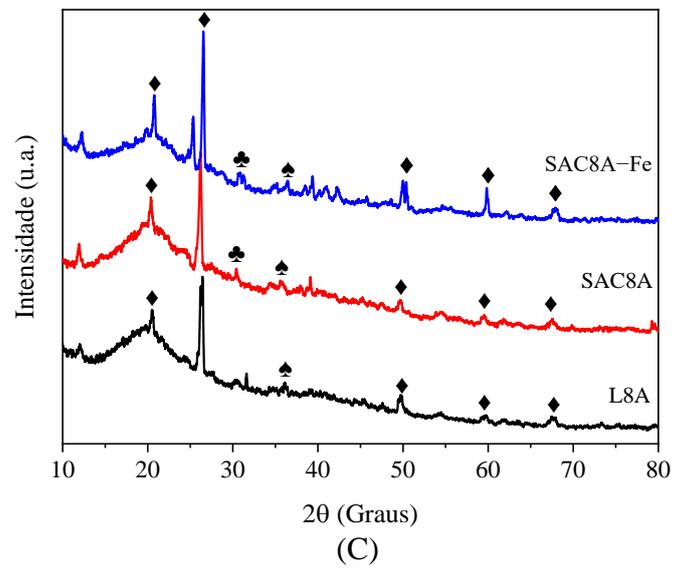
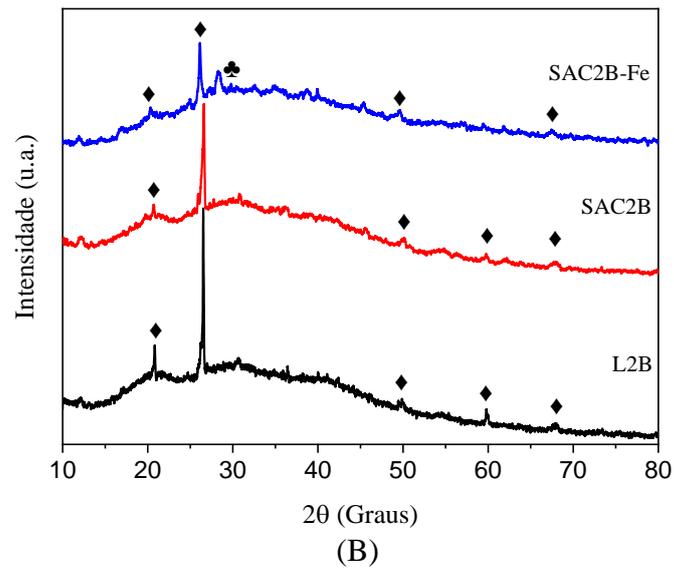
teores de 59,96 e 48,47%. A redução nos teores de SiO_2 e CaO pode ser justificada devido à diluição desses compostos com o aumento da carga de ferro. (YUAN e DAI, 2014).

5.1 DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios X dos materiais de referência (L2 e L8) e dos catalisadores estão apresentados na Figura 12. De modo geral, os perfis de difração observados são típicos de sólidos com baixa cristalinidade, com reflexões de baixas intensidades e pequenas variações, especialmente no plano característico de carbono amorfo na região de $2\theta = 20^\circ$ a 40° .

Figura 12 - Difratograma de raios X dos catalisadores e seus respectivos precursores.
♦ = SiO_2 ; ♣ = $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ♠ = $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$





(D)

Quando as séries são comparadas pela granulometria, os difratogramas dos materiais que foram peneirados em 100 mesh apresentaram reflexões um pouco mais intensas do que as amostras com maior tamanho de grão. Foi possível notar que os difratogramas com maior tamanho de grão apresentaram um halo amorfo típico de materiais carbonáceos na região de $2\theta = 20^\circ$ a 40° . Esse resultado indica que o peneiramento em 100 mesh pode dificultar a passagem da biomassa e a maior quantidade de matéria orgânica pode ser verificada nos materiais da serie B.

As principais reflexões observadas nos precursores (amostras L2A, L2B, L8A e L8B) estão centradas em $2\theta = 20,8^\circ$, $26,5^\circ$, $50,0^\circ$, $61,0^\circ$ e $68,3^\circ$ e são atribuídas ao SiO_2 cristalino (quartzo) conforme a ficha cristalográfica JCPDS 46-1045. A identificação da fase de SiO_2 nos difratogramas está de acordo com os resultados de EDX apresentados na Tabela 7. Apesar dos materiais apresentarem óxidos de ferro na sua constituição em grande quantidade, como identificado no EDX, dentre as amostras com tamanho de partícula maior verificou-se apenas uma reflexão centrada em $2\theta = 36,1^\circ$ no material L8B. Essa reflexão, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 01-089-0599, é característica da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Para as amostras com menor tamanho de partícula, verificou-se essa mesma reflexão para as amostras L2A e L8A. A ausência de maior número de reflexões características de óxidos de ferro sugere que tal composto se encontra em uma fase não cristalina dispersa na matriz carbonácea.

As amostras SAC2B, SAC8B, SAC2B-Fe, SAC8B-Fe e SAC8B-Fe₂ apresentaram perfis de difração semelhantes, no entanto, com uma redução de intensidade dos picos da fase SiO_2 , quando comparado com seus respectivos precursores. Esses padrões indicam que o tratamento hidrotérmico levou à desorganização da estrutura cristalina. Nos difratogramas das amostras SAC8-Fe e SAC8-Fe₂, notou-se a reflexão da hematita em $2\theta = 36, 1^\circ$. Por outro lado, o material SAC2-Fe exibiu uma reflexão em 2θ igual a $30, 2^\circ$ típica da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) conforme a ficha cristalográfica JCPDS 00-025-1402.

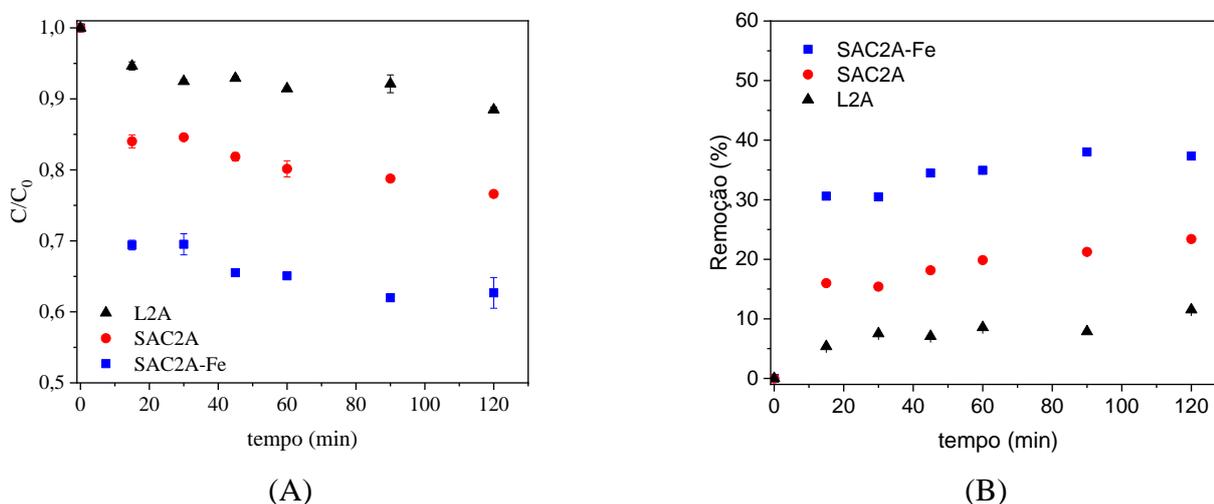
5.2 ESTUDOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA

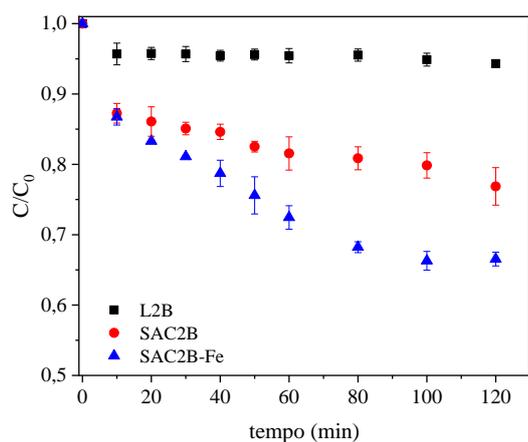
Sólidos com grupos superficiais disponíveis podem remover corantes do meio aquoso por mecanismos de adsorção. Portanto, antes de realizar os ensaios cinéticos de degradação catalítica, foram realizados experimentos de adsorção, com vistas a verificar se a remoção das moléculas do corante da solução foi conduzida por um processo catalítico ou de adsorção.

Nenhum material apresentou eficiência na adsorção do corante tartrazina. A adsorção de moléculas orgânicas em materiais carbonáceos depende de diversos fatores, incluindo as propriedades texturais do sólido e a natureza dos grupos funcionais presentes em sua superfície (RIBEIRO et al., 2016). Portanto, é possível inferir que as espécies de superfície dos materiais produzidos não apresentaram afinidade com a estrutura do corante aniônico tartrazina nas condições em que os experimentos foram conduzidos.

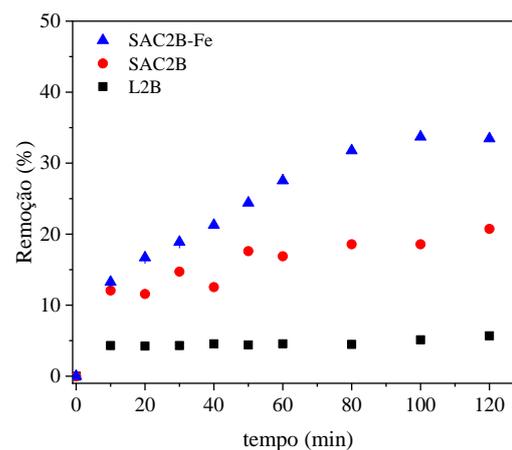
Os resultados do desempenho catalítico, obtidos por meio da reação do tipo Fenton heterogêneo, estão destacados nas Figura 13 e Figura 14. Cada experimento foi realizado em triplicata e cada ponto no gráfico representa os valores médios com os valores dos desvios padrão da média. As amostras de lodo de esgoto nos diferentes tamanhos de partícula, L2A, L2B, L8A e L8B, também foram testadas como material de referência e os resultados estão apresentados nas Figuras 13 e 14.

Figura 13 – Dados experimentais de degradação da tartrazina por meio do reagente Fenton heterogêneo das amostras L2A, L2B, SAC2A, SAC2B, SAC2A-Fe e SAC2B-Fe. A e C apresentam a relação de degradação do tempo em função da concentração final sobre inicial; B e D apresentam a relação de degradação do tempo em função do percentual de remoção.





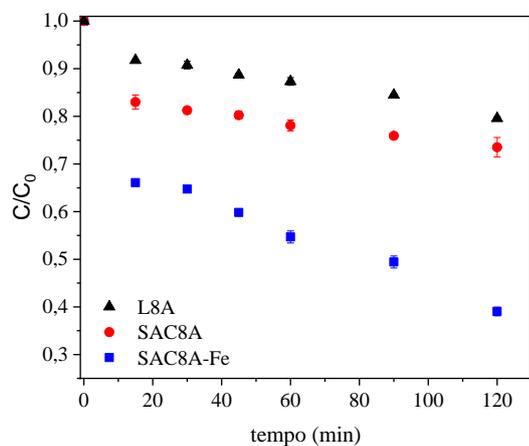
(C)



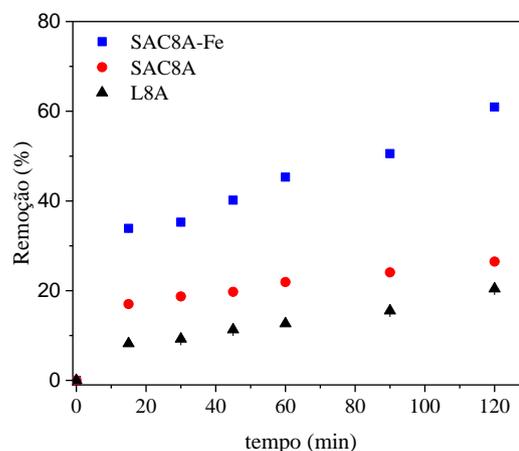
(D)

Analisando o comportamento das amostras de referência com o menor tempo de permanência no leito de secagem, Figura 13-B e Figura 13-D, notou-se que a capacidade de degradação, após 120 min de reação, foi de 11,53% para a amostra L2A e de 5,68% para a amostra L2B. O desempenho dos catalisadores preparados por carbonização hidrotérmica, SAC2A e SAC2B, foi um pouco melhor. A degradação obtida pelo SAC2A foi de 23,40%, enquanto para SAC2B foi de 20,74%, no mesmo intervalo de tempo. As amostras SAC2A-Fe e SAC2B-Fe obtiveram os melhores resultados com 33,73% e 33,45%, respectivamente. Para esses materiais, que têm em comum, o mesmo tempo de permanência no leito de secagem do lodo de esgoto LES02, que foi o precursor dessas séries, o tamanho do grão não altera significativamente os seus desempenhos. Os resultados evidenciam que os métodos de preparação conseguem materiais mais promissores, tanto na impregnação do ferro quanto apenas no processo de carbonização hidrotérmica. Se considerar os resultados de EDX, há um indicativo de que o resultado ligeiramente melhor do SAC2-Fe tenha correlação com o seu maior teor de óxido de ferro na estrutura, favorecendo a produção de maior quantidade de radicais OH e, conseqüentemente, o melhor desempenho catalítico.

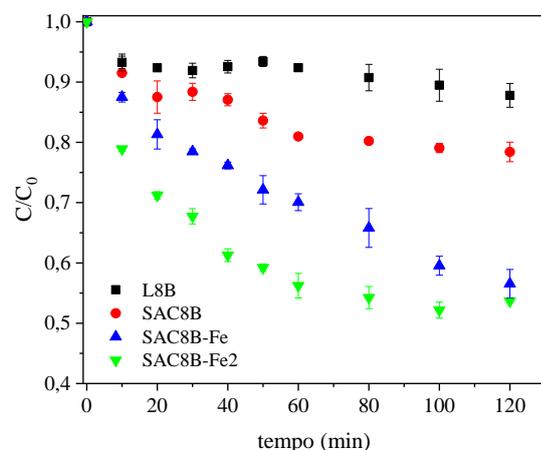
Figura 14 – Dados experimentais de degradação da tartrazina por meio do reagente Fenton heterogêneo das amostras L8A, L08B, SAC8A, SAC8B, SAC8A-Fe, SAC8B-Fe e SAC8B-Fe2. A e C apresentam a relação de degradação do tempo em função da concentração final sobre inicial; B e D apresentam a relação de degradação do tempo em função do percentual de remoção.



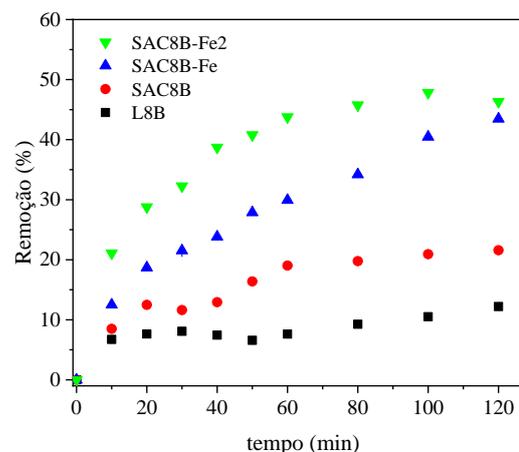
(A)



(B)



(C)



(D)

A partir dos resultados da série com maior tempo de permanência no leito de secagem, Figura 14-B e 14-D, verificou-se um desempenho melhor que o apresentado na série anterior, com menor tempo de permanência no leito de secagem. As amostras de referência L8A e L8B exibiram uma capacidade de remoção, após os 120 minutos de reação, de 20,43% e 12,20%, respectivamente. Mesmo que os resultados das amostras de referência não tenham se mostrado promissores, as atividades apresentadas por esses materiais devem estar relacionadas com o teor de óxido de ferro presentes no lodo de esgoto seco como observado nos resultados de EDX. No entanto, é provável que as

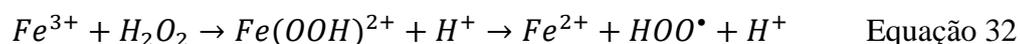
espécies de ferro não estejam disponíveis como sítios ativos na superfície desses materiais para promover a formação dos radicais OH o que resulta em baixa degradação do corante.

Os catalisadores derivados desses materiais também se mostraram mais ativos: SAC8A, SAC8A-Fe, SAC8B, SAC8B-Fe e SAC8B-Fe₂, com as taxas de remoção de 26,48%, 60,96%, 21,58%, 43,46% e 46,33%, respectivamente. Esse comportamento é similar aos dos catalisadores preparados a partir do LE, ou seja, é provável que o processo de carbonização hidrotérmica utilizado tenha promovido a disponibilização de sítios ativos que atuaram na produção do radical OH.

O catalisador SAC8-Fe₂ foi sintetizado em uma condição otimizada, em que a relação massa/H₂O foi aumentada no interior da autoclave para aumentar a pressão autogerada. O resultado foi um material carbonáceo contendo hematita dispersa na sua estrutura, como verificado nos resultados de difração de raios X, com provável disponibilidade de sítios ativos do tipo Fe³⁺ para o processo catalítico, promovendo, dessa forma, um melhor desempenho do catalisador na reação. A taxa de conversão após duas horas de reação foi de 46.4%, praticamente o mesmo valor do SAC8B-Fe, no entanto, diferentemente do SAC8B-Fe, o SAC8B-Fe₂ atingiu 40% de degradação em 50 minutos de reação, enquanto o SAC8-Fe apenas atingiu esse desempenho após 100 minutos.

De acordo com Khataee, Gholami e Sheydaei (2016), a eficiência observada nos ensaios de degradação é devido à produção dos radicais reativos [•]OH, que ocorre graças à interação do H₂O₂ com íons ferro presentes na superfície dos catalisadores.

Tendo em vista os resultados de difração de raios-X, que indicaram a presença da hematita (α-Fe₂O₃) ou maghemita (γ-Fe₂O₃) como fases de óxido de ferro presente nos materiais produzidos, sugere-se que a formação inicial dos radicais hidroxila ocorreu de acordo com a Equação 32. O radical hidroperóxido ([•]OOH) formado pode degradar os compostos orgânicos presentes ([•]OOH + composto orgânico → composto orgânico oxidado), mas essa oxidação pode ser lenta ou dependendo da estabilidade, o composto pode não sofrer oxidação em virtude do baixo potencial do radical [•]OOH (1,25 V). (KHATAEE et al., 2016; WANG et al., 2020).



Verificou-se, numa tendência geral, que a degradação do corante foi mais rápida nos primeiros 20 minutos de reação e depois o processo foi aumentando lentamente. Toda reação de degradação pode ser dividida em uma reação de duas etapas, a primeira etapa é mais rápida e ocorre no início do processo e a segunda etapa é mais lenta e segue até o sistema entrar em equilíbrio. Esse comportamento ocorre porque os íons ferrosos (Fe^{2+}) reagem muito rapidamente com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), produzindo grande quantidade de radicais hidroxila que reagem rapidamente com o corante (MALIK E SAHA, 2003). Dessa forma, nos primeiros minutos, as moléculas do corante são decompostas rapidamente. Na sequência da reação, os íons férricos produzidos na primeira fase reagem com o peróxido de hidrogênio para produzir hidroperóxido (radicais HOO^*), reproduzindo íons ferrosos que reagem com peróxido de hidrogênio para produzir mais radicais hidroxila. Os radicais assim formados são capazes de continuar a decomposição do corante, os radicais hidroperóxido têm uma capacidade inferior de oxidação, quando comparado aos radicais hidroxila, por isso a reação começa a ficar lenta com o passar do tempo.

Os dados cinéticos dos catalisadores foram ajustados a dois modelos cinéticos: primeira ordem e segunda ordem com o objetivo de confirmar esses desempenhos comparando os valores das constantes da taxa de reação, Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem das amostras L2A, L8A, SAC2A, SAC8A, SAC2A-Fe e SAC8A-Fe.

| Amostra | Modelo cinético de primeira ordem | | Modelo cinético de segunda ordem | |
|-------------|-----------------------------------|-------|--|-------|
| | k_1 (min^{-1}) | R^2 | k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) | R^2 |
| Série LES02 | | | | |
| L2A | $1,3 \times 10^{-4}$ | 0,703 | $1,4 \times 10^{-4}$ | 0,712 |
| SAC2A | $3,1 \times 10^{-3}$ | 0,613 | $3,5 \times 10^{-4}$ | 0,637 |
| SAC2A-Fe | $6,1 \times 10^{-3}$ | 0,537 | $7,8 \times 10^{-4}$ | 0,575 |
| Série LES08 | | | | |
| L8A | $2,0 \times 10^{-3}$ | 0,785 | $2,2 \times 10^{-4}$ | 0,802 |
| SAC8A | $3,5 \times 10^{-3}$ | 0,620 | $4,0 \times 10^{-4}$ | 0,650 |
| SAC8A-Fe | $8,7 \times 10^{-3}$ | 0,723 | $1,2 \times 10^{-3}$ | 0,797 |

Tabela 10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem das amostras L2B, L8B, SAC2B, SAC8B, SAC2B-Fe, SAC8B-Fe e SAC8B-Fe2.

| Amostra | Modelo cinético de primeira ordem | | Modelo cinético de segunda ordem | |
|-------------|-----------------------------------|-------|--|-------|
| | k_1 (min^{-1}) | R^2 | k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) | R^2 |
| Série LES02 | | | | |
| L2B | $5,5 \times 10^{-4}$ | 0,317 | $5,4 \times 10^{-5}$ | 0,292 |
| SAC2B | $2,8 \times 10^{-3}$ | 0,653 | $2,9 \times 10^{-4}$ | 0,682 |

| | | | | |
|-------------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| SAC2B-Fe Serie LES08 | $5,0 \times 10^{-3}$ | 0,900 | $6,6 \times 10^{-4}$ | 0,931 |
| L8B | $9,0 \times 10^{-4}$ | 0,246 | $8,5 \times 10^{-5}$ | 0,246 |
| SAC8B | $3,4 \times 10^{-3}$ | 0,793 | $3,7 \times 10^{-4}$ | 0,802 |
| SAC8B-Fe | $5,7 \times 10^{-3}$ | 0,884 | $7,1 \times 10^{-4}$ | 0,922 |
| SAC8B-Fe2 | $9,6 \times 10^{-3}$ | 0,896 | $1,2 \times 10^{-3}$ | 0,942 |

Considerando os resultados das Tabelas 8 e 9, os dados da constante das taxas cinética confirmam a análise de que os catalisadores da série LES08 apresentaram melhor desempenho, independentemente do tamanho do grão. O maior tempo de permanência no leito de secagem contribuiu para o processo de mineralização e essa pode ser a variável que mais influenciou a preparação dos catalisadores. Outro parâmetro relevante foi o tamanho do grão. Os materiais que ficaram retidos na peneira de 80 mesh, denominados pela letra B nos códigos dos materiais, contribuíram para catalisadores com melhores desempenhos. Dentre os materiais com maior tamanho de grão, o SAC8B-Fe2 é o melhor catalisador. Considerando os materiais de menor tamanho de grão, o SAC2A-Fe obteve melhor resultado. Comparando os coeficientes de correlação, independentemente da série, os dados cinéticos são melhores ajustados à cinética de segunda ordem. Os valores das constantes da taxa de degradação para o material de referência L8B foi de $8,5 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e para o catalisador SAC8-Fe2 foi $1,2 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, mostrando o crescimento em função do método de preparação dos materiais. O catalisador SAC8A-Fe, que apresentou maior quantidade percentual de degradação teve uma taxa de degradação semelhante ao apresentado pelo catalisador SAC8B-Fe, $1,2 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e seu material de referência foi de $2,2 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

6 CONCLUSÕES

Os catalisadores foram produzidos pela carbonização hidrotérmica de lodo de esgoto doméstico e utilizados na degradação da tartrazina pela reação de Fenton heterogêneo. As séries de catalisadores foram sintetizadas, usando lodo com diferentes períodos de desidratação no leito de secagem. Os catalisadores da série L8, com maior tempo de desidratação, apresentaram melhores resultados do que os catalisadores da série L2. Este comportamento pode ser devido à melhor estabilidade da amostra L8 demonstrada

principalmente pelos teores de sólidos totais e nitrogênio. Os melhores desempenhos foram obtidos pelas amostras SAC8A-Fe e SAC8B-Fe₂, sugerindo que o desenvolvimento da hematita como óxido de ferro em sua estrutura contribuiu para a geração da disponibilidade de sítios ativos para o processo catalítico. A taxa de conversão do SAC8A-Fe e SAC8B-Fe₂ foi de 40% em 50 minutos, enquanto os outros materiais atingiram esse nível em 120 minutos. O melhor catalisador foi o SAC8A-Fe com cerca de 60% taxa de degradação do corante tartrazina. Os resultados obtidos serão úteis para contribuir com novas condições de síntese de catalisadores e ampliar as possibilidades de geração de produtos de maior valor agregado a partir de lodo de esgoto.

7 REFERÊNCIAS

ANDREOLI, Cleverson Vitório; VON SPERLING, Marcos; FERNANDES, Fernando. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2001.

ANJUM, Muzammil; AL-MAKISHAH, Naief H.; BARAKAT, M. A. Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 615–632, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.022>

APHA-AWWA-WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 9. ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Water Environment Federation, 1995.

ARAÚJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, p. 387–401, 2016.

BITTENCOURT, S. et al. Sewage Sludge Usage in Agriculture: a Case Study of Its Destination in the Curitiba Metropolitan Region, Paraná, Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 9, p. 2074, 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-014-2074-y>

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous materials*, v.275, p. 121-135, 2014.

BOLTON, James R.; TUMAS, William; TOLMAN, Chadwick A. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes. **Journal Advanced Oxidation Technology**, v. 1, p. 13–17, 1996.

CHAN, W. P.; WANG, J.. Formation of synthetic sludge as a representative tool for thermochemical conversion modelling and performance analysis of sewage sludge –

Based on a TG-FTIR study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 133, n. April, p. 97–106, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.04.015>

CHANG, Z. et al. Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review. *Resour Conserv Recy.* 154, 104606. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104606>.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Reatores anaerobios**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

COATES J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltda; p. 10815–37, 2000.

DENG, Y.; ENGLINHARDT. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, v. 40, n.20, p. 3683-3694, 2006.

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Curr Pollution Rep**, v. 1, p. 167–176, 2015.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 16–33, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220>

FIALHO, L. L. et al. Monitoramento químico e físico do processo de compostagem de diferentes resíduos orgânicos. *Circular Técnica*, São Paulo: Embrapa, 2005.

FUNKE, A., ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels Bioproducts and Biorefining** 4(2), 160 – 177, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bbb.198>

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 182–192, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>

GÍRIO, F. M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.088>

GÓMEZ-RICO, M. F. et al. Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74, 1–2, 421–428, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.029>

GOVI, M.; CIAVATTA, C.; GESSA, C. Evolution of organic matter in sewage sludge: A study based on the use of humification parameters and analytical electrofocusing. **Bioresource Technology**, v. 44, n. 2, p. 175–180, 1993. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/096085249390192E>

GUERRA-RODRÍGUEZ, S. et al. Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. **Water**, v. 10, n. 12, p. 1828, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w10121828>

GURJAR, B. R.; TYAGI, V. K.. **Sludge Management**. London: Taylor & Francis, 2017.

HABER, F.; WEISS, J. Über die Katalyse des Hydroperoxydes. **Die Naturwissenschaften**, v. 20, n. 51, p. 948–950, 1932.

HADI, P. et al. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895–906, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.088>

HARTENSTELN, R.. Sludge Decomposition and Stabilization. *Science*, v. 212, p. 743–749, 1981.

HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **JES**, v. 39, p. 97–109, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>

HOEKMAN, S. Kent; BROCH, Amber; ROBBINS, Curtis. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1802–1810, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef101745n>

HOSSAIN, M. K. et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 1, p. 223–228, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z.. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0956053X9390070D>

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia, Brasil. 2019. Estação Meteorológica 83221. Feira de Santana: Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/> Acessado em 21 de maio de 2019.

JAIN, B. et al. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 3, p. 947–967, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S.. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. May, p. 4676–4697, 2018. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343718303695>

KHATAEE, A.; GHOLAMI, P.; SHEYDAEY, M. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.58, p.366-373, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.015>

LI, Y. et al. Fabrication of sewage sludge-derived magnetic nanocomposites as heterogeneous catalyst for persulfate activation of Orange G degradation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 856–863, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.043>

LIBRA, Judy A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.4155/bfs.10.81>

LIPSKIKH, O. I. et al. Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 974–985, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.027>

LIU, X. et al. Progress in the Mechanism and Kinetics of Fenton Reaction. **MOJ Ecology & Environmental Science**, v. 3, n. 5, p. 10–15, 2018.

MALIK, P. K., SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. 2003. *Sep. Purif. Technol.* 31, 3, 241-250. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00200-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00200-9).

MOTA, A. L. N. et al. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 3, p. 122–142, 2008. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/bjpg/index.php/bjpg/article/view/57>

NAVALON, S. et al. Heterogeneous Fenton Catalysts Based on Activated Carbon and Related Materials. **ChemSusChem**. 4, 1712 – 1730, 2011, Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100216>.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

PALAS, B.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S.. Photo Fenton-like oxidation of Tartrazine under visible and UV light irradiation in the presence of LaCuO₃ perovskite catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 270–282, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.022>

PAUL, E.; LIU, Y.. **Biological Sludge Minimization and Biomaterials/Bioenergy Recovery Technologies**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

PENG, C. et al. Investigation of the structure and reaction pathway of char obtained from sewage sludge with biomass wastes, using hydrothermal treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 114–123, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.108>

PERALTA-HERNÁNDEZ, Juan M. et al. Photo and Solar Fenton Processes for Wastewater Treatment. In: **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Elsevier, 2018. p. 223–237.

PEREIRA, Marcos Gervasio et al. ORGANIC CARBON DETERMINATION IN HISTOSOLS AND SOIL HORIZONS WITH HIGH ORGANIC MATTER CONTENT FROM BRAZIL. **Science Agricultural**, v. 63, p. 187–193, 2006.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S.. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.068>

REIS, Glaydson Simões Dos. **Produção e avaliação de carvões ativados obtidos em diferentes fases de estabilização do lodo de esgoto**. 2012. Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2012.

RENTIZELAS, A. A. Biomass supply chains. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). **Biomass Combustion Science, Technology and Engineering**. Cambridge: Elsevier, 2013. v. 53p. 9–35.

REZAEI, F.; VIONE, D. Effect of pH on Zero Valent Iron Performance in Heterogeneous Fenton and Fenton-Like. **Molecules**, [s. l.], v. 23, p. 1–18, 2018.

RIBEIRO, R.S. Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 187, 2016, p. 428-460

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1345–1353, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.146>

SANTOS, Adré Bezerra Dos. **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos**. Fortaleza: BNB, 2007.

SILVEIRA, M. H. L. et al. Current Pretreatment Technologies for the Development of Cellulosic Ethanol and Biorefineries. **ChemSusChem**, v. 8, n. 20, p. 3366–3390, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>

SMIDT, E.; SCHWANNINGER, M. Characterization of Waste Materials Using FTIR Spectroscopy: Process Monitoring and Quality Assessment, *Spectroscopy Letters*, 2005, 38:3, 247-270, DOI: 10.1081/SL-200042310

SMITH, K. M. et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2569–2594, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038>

SNIS, Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento-. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos**. Brasil, 2017.

SPERLING, Marcos Von. **Principios basicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

SYED-HASSAN, S. S. A. et al. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. May, p. 888–913, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>

TANG, W. Z. **Physicochemical treatment of hazardous wastes**. CRC Press, 2004.

TCHOBANOGLIOUS, G. et al. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. New York: Mc Graw Hill Education, 2014.

TEKIN, Kubilay; KARAGÖZ, Selhan; BEKTAŞ, Sema. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, , v. 40, p. 673–

687, 2014. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114006807>

TEOH, Soon Kay; LI, Loretta Y. Feasibility of alternative sewage sludge treatment methods from a lifecycle assessment (LCA) perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, p. 119495, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119495>

TITIRICI, Maria-Magdalena; FUNKE, Axel; KRUSE, Andrea. Hydrothermal Carbonization of Biomass. In: **Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass.**: Elsevier, 2015. p. 325–352. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00012-0>

TYAGI, R. D. et al. **Sustainable Sludge Management Production of Value Added Products**. Virginia: American Society of Civil Engineers, 2009.

TYRE, B. W.; WATTS, R. J.; MILLER, G. C. Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, p. 832–838, 1991.

UGGETTI, E. et al. Sludge dewatering and stabilization in drying reed beds: Characterization of three full-scale systems in Catalonia, Spain. *Bioresour. Technol.* 100, 3882–3890, 2009. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.biortech.2009.03.047>.

WANG, H. L. 2020. Sulfurized oolitic hematite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for tetracycline antibiotic degradation. *Appl. Catal. B-Environ.* 260, 118203, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118203>.

WANG, T. et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. March, p. 223–247, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>

WEB OF SCIENCE. WoS. 2020. Disponível em: <http://www.webofknowledge.com>. Acesso em: julho. 2020.

XU, X.; JIANG, E.. Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, v. 238, p. 182–187, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.174>

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

YAP, H. C. et al. A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 601–628, 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s13762-018-1961-y>

YOUSSEF, N. A. et al.. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egypt. J. Pet.* 25, 3, 317-321, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.017>.

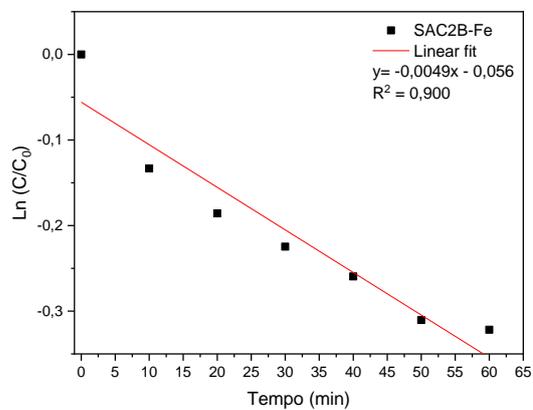
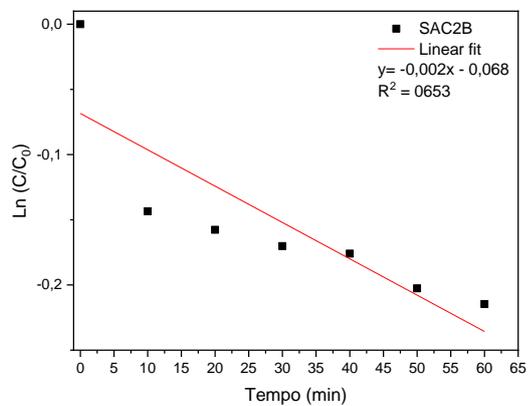
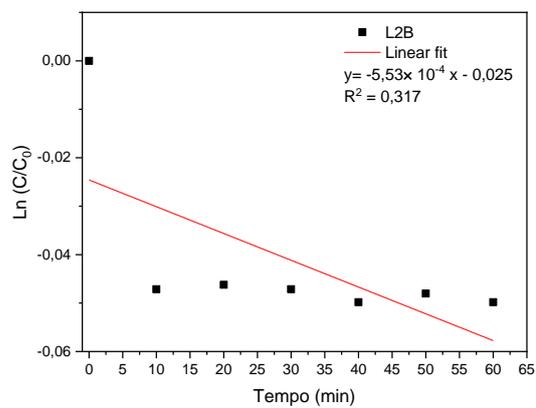
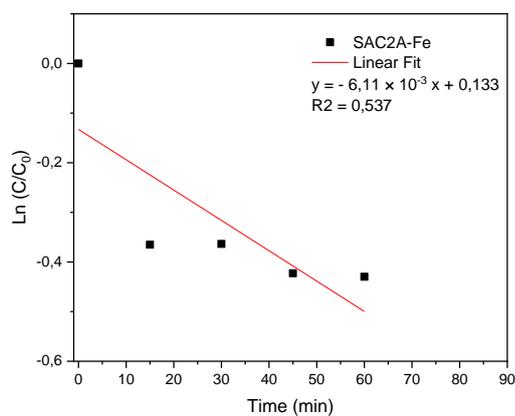
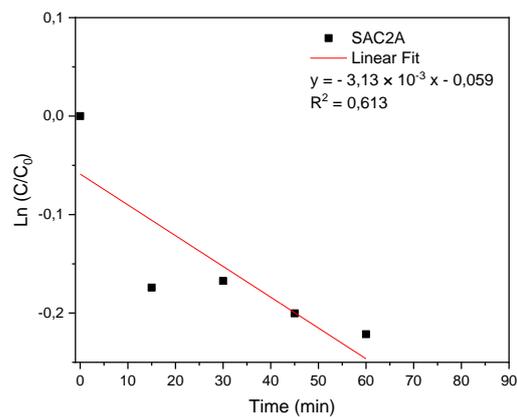
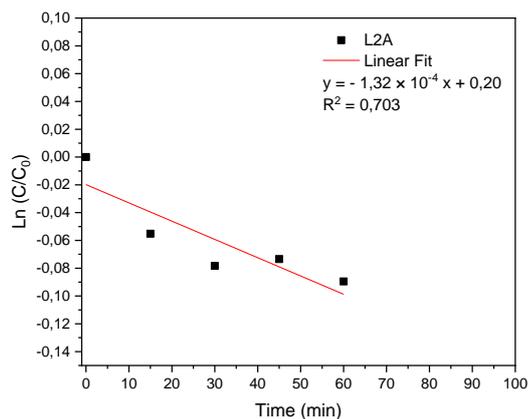
YUAN, S.; DAI, X.. Facile synthesis of sewage sludge-derived mesoporous material as an efficient and stable heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 154–155, n. 5, p. 252–258, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.031>

ZHANG, J.; LIN, Q.; ZHAO, X.. The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 13, n. 3, p. 471–482, 2014. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S2095-3119\(13\)60702-9](http://dx.doi.org/10.1016/S2095-3119(13)60702-9)

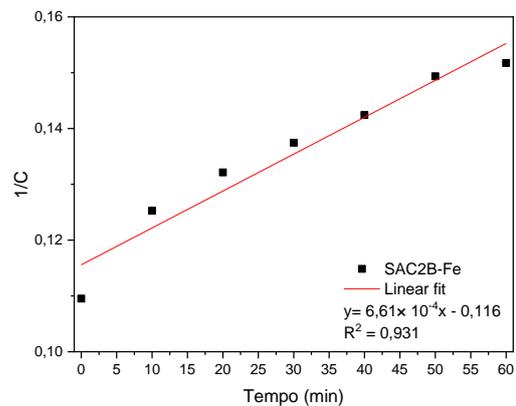
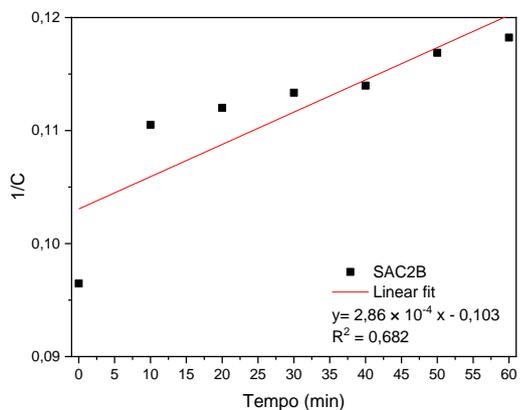
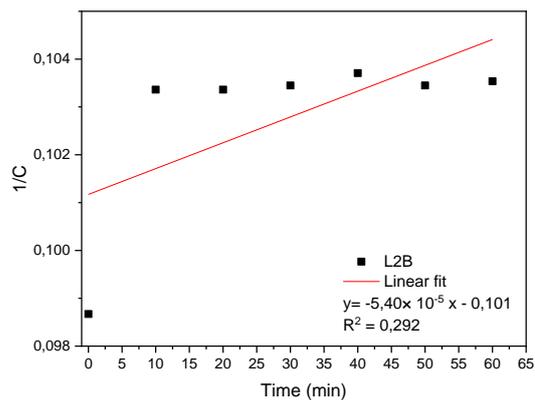
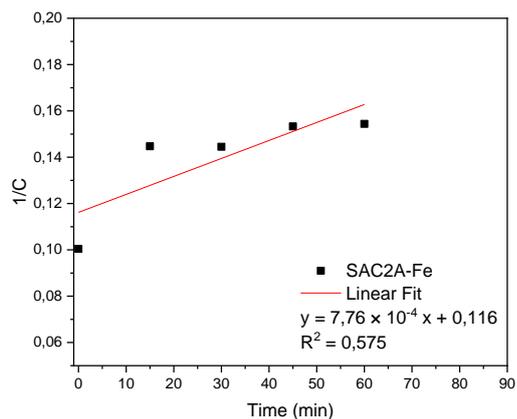
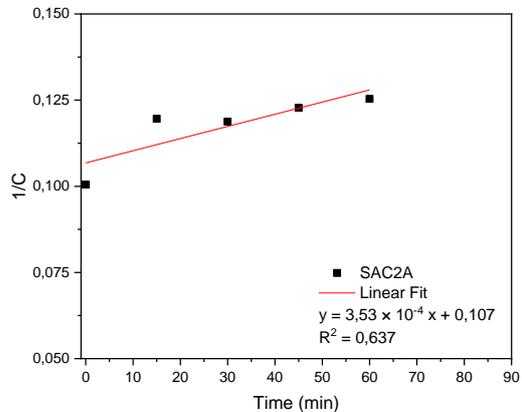
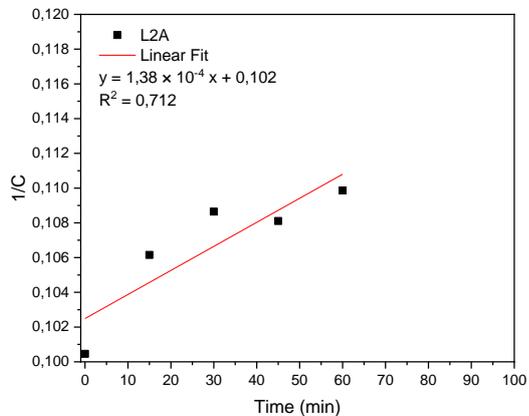
ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. July 2018, p. 436–450, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>

8 APÊNDICE

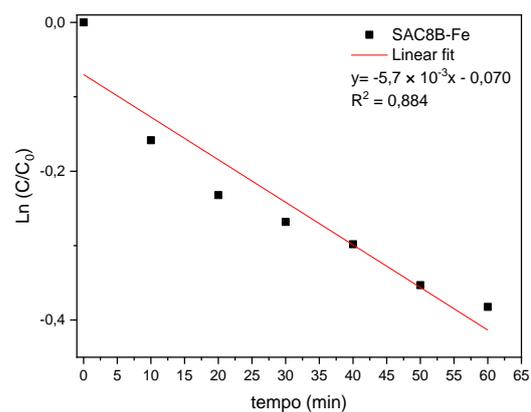
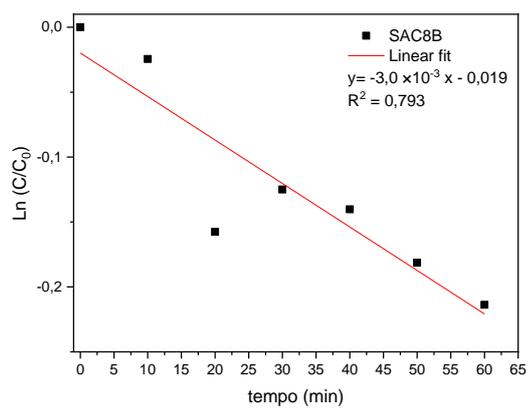
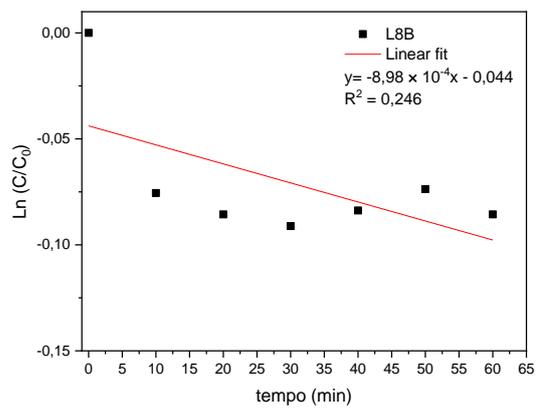
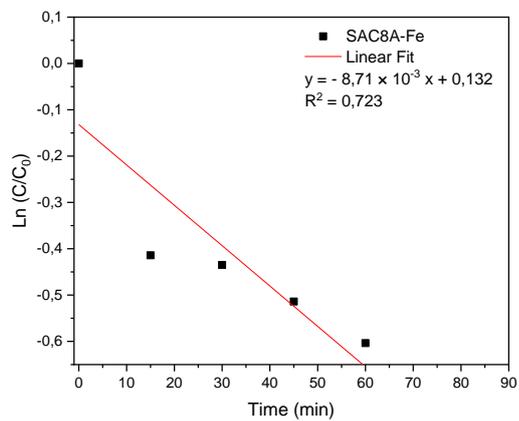
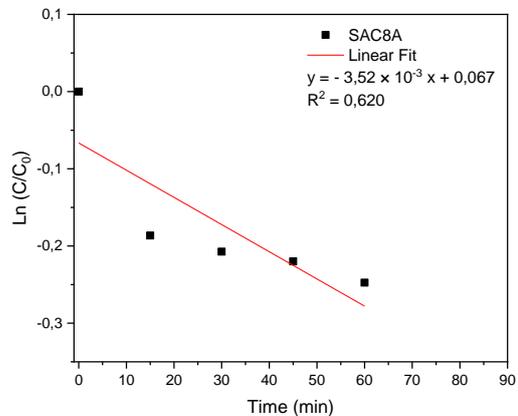
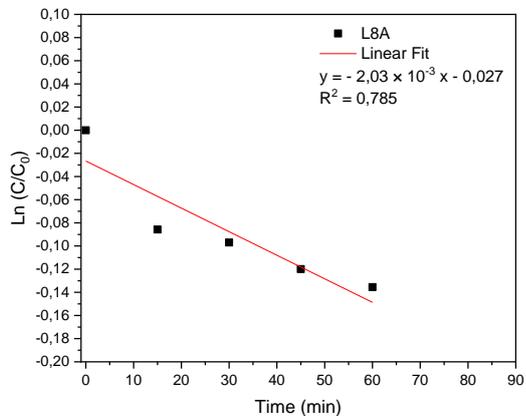
8.1.1 Gráficos de reação de primeira ordem dos ensaios de degradação catalítica da série L2.

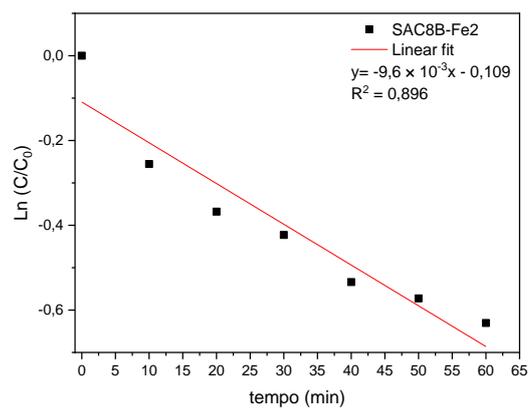


8.1.2 Gráficos de reação de segunda ordem dos ensaios de degradação catalítica da série L2.



8.1.3 Gráficos de reação de primeira ordem dos ensaios de degradação catalítica da série L8.





8.1.4 Gráficos de reação de segunda ordem dos ensaios de degradação catalítica da série L8.

