



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO *SCRICTO SENSU* EM AGROENERGIA**

**LODO DE ESGOTO COMO PRECURSOR DE ADSORVENTE CARBONOSO A  
PARTIR DO PROCESSO DE PIRÓLISE**

**Aluna: Juliana Santos Moura  
Orientadora: Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira**

**PALMAS – TO  
2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO *SCRICTO SENSU* EM AGROENERGIA**

**LODO DE ESGOTO COMO PRECURSOR DE ADSORVENTE CARBONOSO**

**Aluna: Juliana Santos Moura**

**Orientadora: Dra. Glaucia Eliza Gama Vieira**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal do Tocantins como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Agroenergia (Processos de obtenção de biocombustíveis, avaliação e aproveitamento de resíduos).**

**PALMAS – TO  
2015**

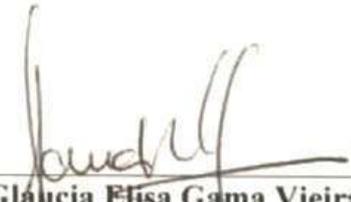


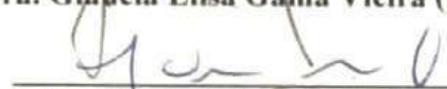
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO *SCRICTO SENSU* EM AGROENERGIA**

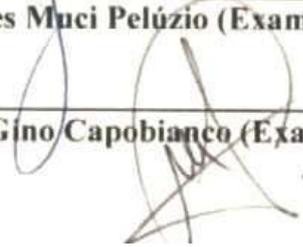
**LODO DE ESGOTO COMO PRECURSOR DE ADSORVENTE CARBONOSO**

**MESTRANDA: Juliana Santos Moura**

**APROVADO EM 01/07/2015**

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Gláucia Elisa Gama Vieira (Presidente- UFT)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Joênes Muci Pelúzio (Examinador Interno - UFT)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Gino Capobianco (Examinador Externo)

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins**

---

M9291 Moura, Juliana Santos.

LODO DE ESGOTO COMO PRECURSOR DE ADSORVENTE  
CARBONOSO. / Juliana Santos Moura. – Palmas, TO, 2015.

73 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins  
– Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em  
Agroenergia, 2015.

Orientadora : Glaucia Eliza Gama Vieira

1. Resíduo. 2. Alternativa energética. 3. Carvão ativado. 4. Lodo de  
Esgoto. I. Título

**CDD 333.7**

---

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Nelson e Rosa, que sempre apoiaram minhas decisões e me ensinaram os verdadeiros valores da vida. E aos meus irmãos Eduardo e Mariana por todo o incentivo e por torcerem pelo meu sucesso e realização pessoal e profissional.

## EPÍGRAFE

“É preciso força pra sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê” (Los Hermanos).

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me amparar nos momentos de dificuldade, concedendo-me saúde, força, perseverança e sabedoria para superar todas as adversidades que surgiram ao longo da minha caminhada.

A minha família por todo incentivo, pelo apoio incondicional, ensinamentos, compreensão, cuidado, amizade e amor. Ao meu mais que amigo, Gabriel Nunes, que foi um anjo que Deus colocou na minha vida para cuidar de mim.

A professora D.Sc. Gláucia Eliza Gama Vieira, minha orientadora, pelo zelo, dedicação, acolhimento e paciência durante esses dois anos.

Aos meus amigos de longa data Daniela Dias, Annanda Carvalho, Pamella Fronza, Luís Henrique Purú, Oliriomar Augusto, Robson Barbosa e Gilmar Gomes que estiveram do meu lado em todos os momentos mesmo estando longe. Sem esquecer é claro, daqueles que tornaram mais alegres todos os dias durante a execução deste trabalho. A todos os meus amigos e colegas do LEDBIO: Ailton, Aymara, Abimael; Carlos, Carla, Fernanda, Gezer, Jordana, Luana, Marcelo, Ruthe e Sóstenes. Vocês fizeram essa jornada um tanto mais leve.

Aos professores, Dr. Érich Collicchio, Dr. Abraham Zuniga, Dr. Joenes Mucci, Dra. Yolanda Abreu, Dr. Tarso Alvim e Dra Solange Carreiro do programa de mestrado em Agroenergia que me ajudaram a crescer e por todos os conhecimentos passados.

As meus colegas de turma, em especial Adriana Borges e Graziela Paludo as quais hoje, fazem parte da minha vida, mesmo fora do mestrado.

A todos aqueles que, de alguma forma me apoiaram durante esses anos de estudo fica a minha gratidão e carinho.

Meu agradecimento ao CNPq pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	7
CAPÍTULO I.....	12
FRAÇÃO SÓLIDA DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO COMO MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO .....	11
1.1 INTRODUÇÃO .....	12
1.2 ESGOTO SANITÁRIO E METODOS PARA SEU TRATAMENTO.....	12
1.2.1 TRATAMENTO DO ESGOTO SANITÁRIO.....	13
1.2.2 LODO DE ESGOTO .....	15
1.3 PIRÓLISE.....	16
1.3.2 PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO .....	17
1.4 FRAÇÃO SÓLIDA.....	18
1.4.1 FRAÇÃO SÓLIDA DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO.....	19
1.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	20
1.6 APLICAÇÕES DOS ADSORVENTES CARBONOSOS .....	22
1.6.1 APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONOS ORIUNDOS DO LODO DE ESGOTO.....	24
1.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	24
1.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	25
CAPÍTULO II.....	34
OBJETIVOS.....	35
1 OBJETIVO GERAL.....	35
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
CAPÍTULO III .....	36
APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE AO LODO DE ESGOTO PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO SÓLIDA.....	38
2.1 INTRODUÇÃO .....	38
2.2.1 PREPARO DA AMOSTRA COMPOSTA DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO DIGERIDO.....	40
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AMOSTRA COMPOSTA DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO DIGERIDO.....	40
2.2.3 PROCESSO DE PIRÓLISE .....	41

2.2.3	ATIVACÃO FÍSICA DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NO PROCESSO PIROLÍTICO .....	42
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
2.3.1	ANÁLISES IMEDIATAS LODO DE ESGOTO .....	44
2.3.2	RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA PIRÓLISE CONVENCIONAL E TERMOCATALÍTICA DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO ..	45
2.3.4	PH DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NA PIRÓLISE CONVENCIONAL E TERMOCATALÍTICA .....	49
2.3.5	PODER CALORÍFICO DOS PRODUTOS OBTIDOS.....	50
2.4	CONCLUSÃO .....	51
2.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51
	CAPÍTULO IV .....	62
	TESTE DE ADSORÇÃO COM AZUL DE METILENO E NITRATO DE SÓDIO EM FRAÇÃO SÓLIDA DE PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO.....	62
3.1	INTRODUÇÃO .....	62
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	63
3.2.1	TESTES DE ADSORÇÃO COM AZUL DE METILENO (MÉTODO ASTM D 2652-76) .....	63
3.2.2	TESTE DE ADSORÇÃO COM NITRATO DE SÓDIO (NaNO <sub>3</sub> ) .....	64
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
3.3.1	TESTE AZUL DE METILENO .....	65
3.3.2	ADSORÇÃO EM NITRATO DE SÓDIO .....	68
3.4	CONCLUSÃO .....	70
3.5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## APRESENTAÇÃO

Com a intensidade do consumo de combustíveis fósseis e da depreciação dos recursos naturais, surge a necessidade de buscar alternativas que possam vir a preservar o meio ambiente, assim tem se investido em formas alternativas de produzir energia a partir da utilização de biomassa residual. Para reduzir os danos ao meio ambiente e as crescentes alterações climáticas, são necessárias mudanças fundamentais na política e no manejo energético.

O uso da biomassa como fonte renovável e sustentável de energia, permite diversificar a matriz energética nacional, além de reduzir a emissão de gases do efeito estufa. Uma biomassa de produção crescente que apresenta potencial energético é o lodo de esgoto o qual, devido a rápida urbanização e rígidas leis ambientais implementadas para o tratamento de esgoto nas recentes décadas, quantidades crescentes de lodo de esgoto tem sido gerado em todo mundo e isso deve continuar no futuro. Essa grande massa de produção de lodo vem incentivando nos últimos anos, a aplicação de tecnologias que visem o reaproveitamento do resíduo gerado para a produção de energia limpa. Uma das tecnologias aplicadas que vem conseguindo excelentes resultados é a pirólise.

A tecnologia da pirólise consiste na decomposição térmica do resíduo sólido, como o lodo de esgoto doméstico e são gerados produtos com valores agregados, tais como bio-óleo, gases e fração sólida, que tem elevado potencial energético, o produto gerado de maior rendimento costuma ser a fração sólida que o sólido carbonoso obtido no processo de pirólise, além de combustível, poderá ser aplicado, depois que ativado, na adsorção de poluentes gasosos e líquidos tais como, o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de nitrogênio, fenol, tintura e mercúrio além da purificação, separação, armazenamento, produtos químicos e farmacêuticos. Recentemente, adsorventes obtidos a partir de lodo de esgoto ganharam um grande interesse para a aplicação na descontaminação de gases off-fluxos ( e no tratamento de águas residuais que apresentam metais, corantes, e compostos fenólicos

Atualmente existe um crescente interesse pela utilização de adsorventes a baixo custo o que leva a reciclagem e a utilização de resíduos como o lodo de esgoto. A produção de adsorventes a partir do lodo de esgoto combina dois propósitos, o baixo custo e a reutilização de um resíduo crescente e problemático.

Com a finalidade de entender de forma mais detalhada a pirólise de lodo de esgoto para a produção de adsorventes de baixo custo a pesquisa foi dividida em 4 capítulos onde no

capítulo I traz uma revisão bibliográfica sobre o lodo de esgoto o processo de pirólise e características gerais do adsorvente carbonoso produzido a partir do processo pirolítico.

O capítulo II trata dos objetivos gerais do trabalho; o capítulo III mostra a caracterização do lodo de esgoto e a produção do adsorvente bem como a determinação do poder calorífico e as características físico-químicas dos adsorventes produzidos. O capítulo IV traz testes de adsorções em meio aquoso com substâncias orgânicas e inorgânicas onde é possível verificar a capacidade adsorptiva do material carbonoso produzido.

## **CAPÍTULO I**

# FRAÇÃO SÓLIDA DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO COMO MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO

Juliana Santos Moura <sup>1</sup>  
Gláucia Eliza Gama Vieira<sup>2</sup>

## Resumo

O lodo de esgoto é uma biomassa residual abundante em todo o mundo resultante do tratamento de esgotos, é constituído por uma grande diversidade de componentes orgânicos e inorgânicos, tornando complexo seu tratamento pelas estações de tratamento de esgotos. Em um cenário onde a produção de lodo tende a crescer nos últimos anos, devido ao aumento do número de esgotos tratados e as limitações dos meios de descarte existentes de lodo, há a necessidade de rotas alternativas para o aproveitamento tecnológico desse resíduo, nesse contexto, o processo de pirólise representa uma tecnologia promissora que permite a produção de quatro frações com potencial energético: bio-óleo, gasosa, aquosa e sólida. A fração sólida por sua vez além de poder ser utilizada como biocombustível ainda apresenta potencial para ser aplicada como adsorvente carbonoso de baixo custo. Deste modo sanando dois problemas a disposição final do lodo e a redução de custo do processo de adsorção. Este artigo analisa sobre o aspecto científico e tecnológico o avanço da aplicação do processo de pirólise ao lodo residual doméstico como uma tecnologia alternativa para produção de adsorventes carbonos de baixo custo.

**Palavras chave:** Resíduo. Alternativa energética. Carvão ativado.

## Abstract

*The sewage sludge is an abundant biomass waste throughout the world resulting from sewage treatment, it is constituted by a wide variety of organic and inorganic components, making its treatment by complex sewage treatment plants. In a scenario where sludge production tends to increase in recent years due to the increasing number of treated wastewater and sludge limitations of existing disposal means it takes the need for alternative routes to the technological exploitation of this residue in this context, the pyrolysis process is a promising technology that allows production of four fractions with energetic potential: bio-oil, gas, water and solid. The solid fraction in turn addition it can be used as biofuel still has the potential to be applied as the carbonaceous adsorbent low cost. Thereby remedying two problems the sludge disposal and cost reduction of the adsorption process. This paper analyzes on the scientific and technological aspect the State of Implementation of the pyrolysis process the household waste sludge as an alternative technology for the production of carbon adsorbents low cost.*

**Keywords:** Residue. Energy alternative. Activated carbon.

<sup>1</sup> Mestranda em Agroenergia na Universidade Federal do Tocantins (UFT), Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: juliana\_moura@hotmail.com.com

<sup>2</sup> Doutora em Química, professora adjunto e pesquisadora da Universidade Federal do Tocantins (UFT), coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: glauciaeliza@uft.edu.br

## 1.1 INTRODUÇÃO

A coleta e tratamento de esgoto sanitário são importantes medidas de saneamento, que buscam à prevenção de danos ambientais a recursos hídricos e a qualidade de vida da população. Com o progressivo aumento populacional, cada vez é maior as vazões recebidas pelas estações de tratamento de esgotos (ETE), o que reflete na quantidade de resíduo gerado (DEBIASI, 2012).

O lodo de esgoto é o principal resíduo gerado no processo de tratamento de águas residuais urbanas (FONTS, 2012). Essa grande produção de lodo vem incentivando, nos últimos anos, a aplicação de tecnologias que visem o reaproveitamento do lodo residual gerado (CÓLEN, 2011) (FONTS et al., 2009; VIEIRA et al., 2011).

Uma das tecnologias que podem ser aplicadas é a pirólise, que segundo Vieira (2004) consiste na decomposição química da biomassa, por baixas temperaturas, em meio inerte (não oxidante). É um processo constituído por uma série de reações complexas, com produção de uma fração de gases, vapores orgânicos condensáveis (fração líquida orgânica) e fração sólida. A proporção e composição desses produtos esta diretamente ligada aos parâmetros do processo e ao tipo de biomassa utilizada (DINIZ, 2005; CORTEZ et al., 2008; VIEIRA et al., 2011).

Nesse processo são gerados vários produtos químicos que podem ser comercializados. Além disso, alguns destes produtos possuem maior poder energético que o material de origem e dessa forma podem ser utilizados como combustíveis, inclusive para alimentar o próprio processo (GENOVESE et al., 2006) ; (DINIZ, 2005; PEDROZA, 2011). Dentre os produtos gerados existem também adsorventes carbonosos que são obtidos a partir do uso da fração sólida obtida no processo de pirólise seguida de ativação a qual tende a aumentar a porosidade do material a fim de aumentar sua área superficial e conseqüentemente seu poder de adsorção (MOCELIN, 2007)

A adsorção é um processo de separação com importante aplicação na solução de problemas ambientais, principalmente para descontaminação de água ou ar poluído. Na adsorção, as moléculas estão distribuídas e confinadas á superfície dos microporos da estrutura sólida. Assim somente os sólidos que contenham grandes áreas de superfície interna serão mais eficientes como adsorventes (SONAI, 2012).

Deste modo o objetivo deste artigo é discutir formas de aproveitamento dos lodos através do processo de pirólise considerando a utilização da fração sólida resultante desse processo como adsorvente carbonoso.

## 1.2 ESGOTO SANITÁRIO E METODOS PARA SEU TRATAMENTO

O Esgoto Sanitário é uma subdivisão do esgoto, referente apenas aos dejetos líquidos domésticos e industriais que devem normalmente ser lançado na rede publica de esgoto juntamente com águas de infiltração (PEDROZA et al., 2010; SPERLING, 2005). Dessa maneira, as características e composição dos esgotos estão diretamente associadas ao uso que a água foi submetida e aos costumes e condições socioeconômicas de uma população.

É classificado como um resíduo de composição variável, rico em matéria orgânica e nutrientes. Sua composição média aponta para 99,9% de água e 0,1% de sólidos (SERENOTTI, 2009). Correia, (2009) cita que cerca de 70% desses sólidos são orgânicos (proteínas, carboidratos, gorduras e outros) e 30% de inorgânicos (areia, sais, metais, nitratos, ortofosfatos, amônia e outros) bem como microrganismos (bactérias, fungos, protozoários, vírus, helmintos, entre outros).

O material orgânico presente no esgoto é uma mistura de diversos compostos que podem ser classificados em duas categorias principais: material biodegradável e não biodegradável. Os materiais biodegradáveis englobam os compostos que podem ser utilizados pela massa bacteriana, e os não biodegradáveis, os formados por compostos que não são afetados pela ação bioquímica das bactérias no período de permanência no sistema de tratamento (ANDREOLI, 2001). Para que o esgoto não cause problemas ambientais e de saúde pública, é necessário que seja tratado antes do lançamento nos corpos receptores.

### 1.2.1 TRATAMENTO DO ESGOTO SANITÁRIO

As rotas mais frequentes dos esgotos sanitários sem tratamento são corpos hídricos os rios, lagos, e outros, gerando poluição no meio ambiente. Daí a importância da coleta e o transporte dessa água poluída para uma ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) (MENEZES, 2006).

Inicialmente os sistemas de tratamento buscavam, exclusivamente, a remoção de sólidos sedimentáveis, presentes no esgoto sanitário. Apenas a partir século XX, ocorreu um desenvolvimento dos processos biológicos para a remoção mais eficiente do material orgânico. A partir desse ponto passou a se considerar que as estações de tratamento devem atuar como verdadeiras barreiras à disseminação de diversas enfermidades (ALAMINO, 2003).

Atualmente o esgoto sanitário é tratado por métodos físicos (sedimentação, flutuação), químicos (coagulação, floculação) e biológicos, que tem por finalidade a correção de características indesejáveis no esgoto, de maneira que a sua disposição possa ocorrer de acordo com regras e critérios definidos pelas autoridades legislativas, em função da qualidade mínima exigida do efluente (COLEN, 2011).

Esses métodos são combinados em uma variedade de sistemas, classificada como primária, secundária, terciária de modo a atingir diferentes níveis de remoção dos contaminantes, para atender os limites preconizados pela legislação específica (MANARA; ZANBONIOUT, 2012). Von Sperling, (2005) divide os sistemas de tratamento em preliminar; Primário, Secundário e Terciário como descrito na tabela 1.

**Tabela 1:** Níveis dos tratamentos dos esgotos

<b>Nível</b>	<b>Remoção</b>
<b>Preliminar</b>	Sólidos grosseiros em suspensão (materiais de maior dimensão e areia)
<b>Primário</b>	Sólidos sedimentáveis em suspensão; DBO em suspensão (associada à matéria orgânica componente dos sólidos em suspensão sedimentáveis).
<b>Secundário</b>	DBO em suspensão 1 (caso não haja tratamento primário: DBO associada à matéria orgânica em suspensão, presente no esgoto bruto); DBO em suspensão finamente particulada (caso haja tratamento primário: DBO associada à matéria orgânica em suspensão não sedimentável, não removida no tratamento primário); DBO solúvel (associada à matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos, presentes tanto nos esgotos brutos quanto no efluente do eventual tratamento primário, uma vez que sólidos dissolvidos não são removidos por sedimentação).

---

<b>Terciário</b>	Nutrientes Organismos patogênicos Compostos não biodegradáveis Metais pesados Sólidos inorgânicos dissolvidos Sólidos remanescentes em suspensão
------------------	---

---

Fonte: Von Sperling (2006), adaptado.

O tratamento preliminar de esgotos visa à remoção de sólidos grosseiros, sendo uma prática habitual em todas as estações de tratamento de esgotos. Consiste em uma preparação dos esgotos para tratamento posterior, evitando obstruções, danos em equipamentos eletromecânicos, redução do volume útil do reator biológico ocupado com biomassa. Esta fase é constituída de gradeamento, desarenação e medição de vazão (ARCO VERDE, 2010).

O tratamento primário visa a retirada dos sólidos sedimentáveis ou flotáveis a partir do fornecimento de condições favoráveis à deposição e remoção dos sólidos orgânicos e inorgânicos. Tal condição é dada nos decantadores primários, São obtidas remoções da ordem de 40% a 60% dos sólidos em suspensão presentes nos esgotos sanitários, correspondendo a cerca de 30% a 40% da DBO. O lodo gerado no tratamento primário não é estabilizado e necessita de posterior estabilização antes de ser encaminhado a um destino final (SANTOS, 2007).

Tratamento secundário é a etapa na qual o objetivo principal é a remoção da matéria orgânica (VON SPERLING, 2006,). A essência desta etapa é a inclusão de uma etapa biológica, enquanto nos tratamentos preliminar e primário predominam mecanismos de ordem física, no tratamento secundário, a remoção da matéria orgânica é efetuada por reações bioquímicas realizadas por microrganismos. Existe uma grande variedade de métodos de tratamento em nível secundário, sendo que os mais comuns segundo Pedroza et al., (2010) e Von Sperling (2005) são:

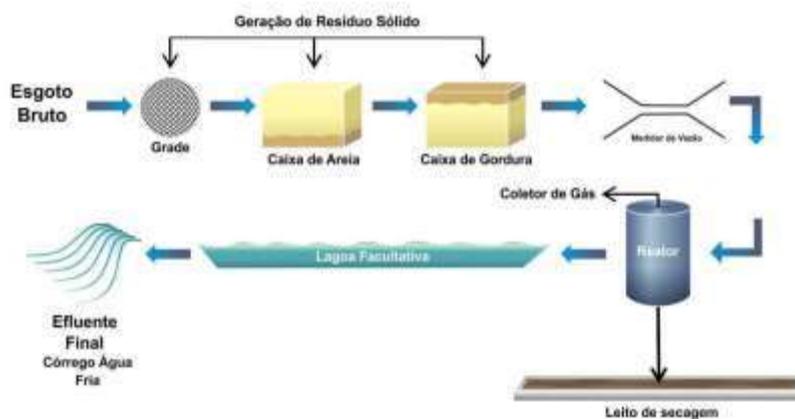
- Lagoas de estabilização e variantes;
- Processos de disposição no solo;
- reatores anaeróbios;
- Lodos ativados e variantes;
- reatores aeróbios com biofilmes;

O sistema utilizado na estação de tratamento de Palmas Tocantins é o sistema (*Up flow anaerobic sludge blanket*) UASB ou RAFA(Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente), esse sistema tem capacidade de redução de até 70% da demanda bioquímica de oxigênio (VON SPEERLING, 2005; ANDREOLI. *et al.*, 1998). Estes sistemas formam baixa quantidade de lodo a um custo 80% menor em relação a outras formas de tratamento. (ANDREOLI. *et al.*, 1998; SOARES, *et al.*, 2001).

Essa tecnologia ocasiona a decomposição da matéria orgânica presente nos esgotos sanitários pela ação de bactérias anaeróbias existentes no manto de lodo formado no fundo do reator. Ao passar pelo equipamento, a carga orgânica é consumida pelos microrganismos, produzindo gás metano, lodo e água. tratamento (VON SPEERLING, 2005)

A divisão das fases líquida, sólida e gasosa acontece no separador trifásico. Nessa fase, o efluente líquido é direcionado ao corpo receptor, os gases exalados podem ser queimados, ou não, e o lodo retorna ao fundo do reator. (VON SPEERLING, 2005)

O sistema é composto por tratamento primário (grade, caixa de areia e caixa de gordura), secundário com um reator RAFA ou UASB que tem um volume de 3.128 m<sup>3</sup>, altura de 7,8 m e um diâmetro de 22,6 m e terciário em uma lagoa facultativa. Após os tratamentos, o lodo segue para o leito de secagem, e o efluente final é lançado no Córrego Água Fria, localizado nas proximidades da ETE (CARVALHO, 2009; COLEN, 2011; VIEIRA et al., 2011). A Figura 1 apresenta a ilustração do funcionamento da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Vila União, localizada em Palmas, Tocantins.



Fonte: Colen, (2011)

O tratamento terciário visa a remoção de poluentes específico, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário como por exemplo nitrogênio e fósforo (VON SPERLING, 2005)

### 1.2.2 LODO DE ESGOTO

O tratamento de esgoto contribui para a qualidade de vida e para a saúde da população, entretanto, ocorre a geração de um resíduo pastoso de natureza orgânica, chamado de lodo de esgoto (COLEN, 2011). Ainda que o lodo não seja o único resíduo produzido em uma ETE, possui maior relevância, por ser um subproduto de complexo tratamento e disposição final (FONTES, 2003).

Trata-se de um material heterogêneo, cuja composição depende do tipo de tratamento empregado para purificar o esgoto e das características das fontes geradoras (QUINTANA, 2010). O lodo é o concentrador dos nutrientes, da matéria orgânica, dos metais pesados, dos organismos patogênicos e de outros elementos que podem oferecer risco ao meio ambiente e a saúde humana caso não sejam controlados e monitorados adequadamente (RAMOS, 2009).

A quantidade gerada cresce proporcionalmente ao aumento dos serviços de coleta e tratamento de esgoto, que, por sua vez, deve acompanhar o crescimento populacional. Em 2010, estimativas apontavam uma produção nacional de 150 a 220 mil toneladas de matéria seca por ano, considerando que o tratamento de esgoto atingia apenas 30% da população urbana (PEDROZA et al., 2010). Com o crescimento do atendimento da rede coletora e do tratamento do esgoto doméstico, é inevitável o aumento também do subproduto gerado no

tratamento. (ANDREOLI et al., 2001). Hossain, Strezov e Nelson, (2009) citam que a produção de lodo de esgoto no Reino Unido chegou a quase 1 milhão de m<sup>3</sup>/ano, 50 milhões de m<sup>3</sup>/ano na Alemanha, 4,2 milhões de m<sup>3</sup>/ano na Suíça

A Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) denominada Vila União, localizada no bairro Vila União, na cidade de Palmas (Tocantins), de responsabilidade da Companhia de Saneamento do Tocantins (Foz/Saneatins), produz o lodo biológico gerando no reator RAFA uma quantidade média que varia entre 33,6 e 50 m<sup>3</sup> de lodo por mês (PEDROZA, 2011; VIEIRA, et al., 2011). De acordo com Andreoli et al(2001). A gerência desse biossólido pode chegar até a 60% do custo de operação da ETE. Normalmente a avaliação de alternativas para disposição final do lodo de esgoto é complexa por envolver aspectos técnicos econômicos ambientais e legais, que ultrapassam os limites das estações de tratamento (ALAMINO, 2010).

Um das formas para o aproveitamento de lodo de esgoto é o uso agrícola, devido à tecnologia utilizada no tratamento de águas residuais urbanas, o lodo contém além de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, que são nutrientes para os solos (SILVA, 2011). Estes componentes fazem do lodo um adequado fertilizante. No entanto, no lodo possui metais pesados, agentes patogênicos, e alguns compostos orgânicos que poderia afetar negativamente o meio ambiente. (FONTES, 2012). E ainda possui caráter sazonal para ser aplicado na agricultura, haja vista, que o lodo é gerado durante todo o ano, no entanto, ele só pode ser aplicado no solo uma ou duas vezes por ano. Por conseguinte, o lodo tem de ser armazenado por longos períodos de tempo o que pode vir a gerar problemas (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008).

Outra forma de disposição é em aterros sanitários, no entanto, existem limitações para este tipo de disposição devido ao grande volume de lodo produzido com uma elevada quantidade de material orgânico que gera um gás rico em CH<sub>4</sub> que contribui para o efeito estufa, além disso, a disponibilidade de áreas para a disposição tende a diminuir com o tempo (FONTES, 2012).

Há também a incineração que pode reduzir em 70%, o volume desse resíduo e também resulta na destruição térmica de patógenos e compostos orgânicos tóxicos (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008). No entanto, incineração é atualmente considerado como uma alternativa de alto custo (RIO, 2005), além de ser potencialmente poluidora da atmosfera, consome grande quantidade de energia e requer elevados investimentos em filtros para a retenção dos gases tóxicos produzidos (ANDREOLI, VON SPERLING E FERNANDES, 2001). Pedroza, (2012), afirmam que um dos aspectos favoráveis da incineração, ou co-incineração de resíduos urbanos, é a possibilidade de reaproveitamento de componentes ou da energia contida no material. Também se deve ser levado em consideração o poder calorífico do lodo de esgoto. Uma alternativa viável para a gestão do lodo e o desafio de sua disposição é seu uso como fonte de matéria-prima na obtenção de energia a partir da aplicação de processo térmico como a pirólise. Dessa forma, o lodo pode ser considerado uma fonte alternativa e renovável de energia (VIEIRA et al., 2011).

### 1.3 PIRÓLISE

A Pirólise é uma técnica de destilação destrutiva de materiais orgânicos, onde os compostos mais leves são convertidos em frações líquidas que, conseqüentemente, sofrem um processo de condensação em fase gasosa, favorecendo a formação de novas substâncias (VIEIRA, 2000, 2004, 2009). A pirólise apresenta muitas vantagens comparadas às demais tecnologias, pois esse tipo de tratamento térmico tem como principal objetivo a obtenção de produtos com maior densidade energética e melhores propriedades do que àquelas da biomassa inicial.

Os produtos que são gerados podem ser usados para abastecer energeticamente o próprio processo e/ou serem comercializados como produtos químicos ou combustíveis. (PEDROZA, 2011); (VIEIRA, 2009). De acordo com Vieira, (2004) este processo térmico produz quatro frações: líquida aquosa, líquida orgânica, sólida e gasosa. A composição química das frações obtidas no processo de pirólise varia de acordo com a matéria prima de origem e da taxa de aquecimento, podendo apresentar variações nos compostos formados (VIEIRA, 2004).

### 1.3.1 PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA

O processo de pirólise pode ser térmico ou catalítico, ambos são realizados da mesma forma, no entanto, a pirólise termocatalítica acontece na presença de substâncias como óxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, ou zeólitas como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Y-ZSM-5, que agem como catalisadores, permitindo que as transformações de matérias-primas em determinado processo sejam otimizadas (KIM; PARKER, 2008; PARK et al., 2010; COSTA, 2006).

O uso de catalisadores na pirólise pode resultar em otimização no tempo da reação, provocar a indução dos reagentes e obtenção de maiores quantidades de produtos desejados devido à formação de novos intermediários e pela seletividade química (SANTOS 2007).

Sua utilização em processos com a finalidade de melhorar seus produtos é bastante explorado, todavia, poucos estudos foram feitos abrangendo o processo de pirólise em presença de catalisadores, seus efeitos e mecanismos, sendo também chamado pirólise termocatalítica (BRIDGWATER, 2012; FONTS et al., 2012; DICKERSON; SORIA, 2013).

ALEXANDRE, (2013) estudou a pirólise catalítica com adição de CaO no lodo de esgoto e obteve rendimentos em torno de 16,3 % de bio-óleo. Yang et al. (2006) investigou a pirólise catalítica de resíduos de óleo de palma de acordo com seus três principais componentes (hemicelulose, celulose e lignina), através de análise termogravimétrica e observou que a presença de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> promoveu degradação da celulose a temperaturas mais baixas e inibiu a perda de massa de hemicelulose.

Shao et al, (2010) investigou o efeito de óxidos metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZnO) na pirólise de lodo de esgoto, através de análise termogravimétrica (TG), desde a temperatura ambiente até 800°C, e observaram que a presença de ZnO pode ter inibido a decomposição do material orgânico, gerando assim maior quantidade de resíduos sólidos.

Considerando que (CaO) é um condicionador químico aplicada extensamente para a desidratação de lodo de esgoto, Liu et al., (2015) investigou o papel catalítico de condicionador CaO e concluiu que a reutilização condicionador de CaO é uma estratégia promissora para reduzir as produções de precursores de NO<sub>x</sub> de forma eficiente e aumentando a formação de não-poluente N<sub>2</sub> drasticamente. LIU et al., (2015)

### 1.3.2 PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO

A pirólise de lodo de esgoto em atmosfera inerte, livre de oxigênio, a baixas temperaturas (450-550 °C), é um meio alternativo para a utilização dessa biomassa na geração de energia e diminuição dos impactos causados pela disposição inadequada do lodo (VIEIRA, 2004). Segundo Fonts et al., (2009), o fato do lodo de esgoto ser abundante em todo o mundo torna o desenvolvimento da pirólise deste resíduo bem sucedido e de grande interesse, especialmente devido à possível escassez e até a falta de combustíveis fósseis.

Na pirólise do lodo de esgoto sanitário os gases, os líquidos e os sólidos são gerados em diferentes proporções, dependendo dos parâmetros de operação, que podem ser otimizados para a maximização de um produto, por exemplo, a produção de gases (que é maior em temperaturas elevadas) (INGUANZO et al., 2002); (DOMINGUÉZ *et al.* 2005,). De acordo com (VASQUEZ, 2012) A fração gasosa obtida através da pirólise do lodo residual possui alto poder calorífico e é composta por hidrocarbonetos de até 6 carbonos, hidrogênio, CO e

CO<sub>2</sub>. O gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>) é representativo na mistura e pode ser empregado em processos químicos (síntese do metanol, da amônia e reações do Tipo Fischer-Tropsch para obtenção de gasolina ou mesmo diesel). A fase gasosa pode ser utilizada como fonte de aquecimento em fornos, caldeiras, fornos de cal, fornos cerâmicos, turbinas a gás e geradores de vapor.

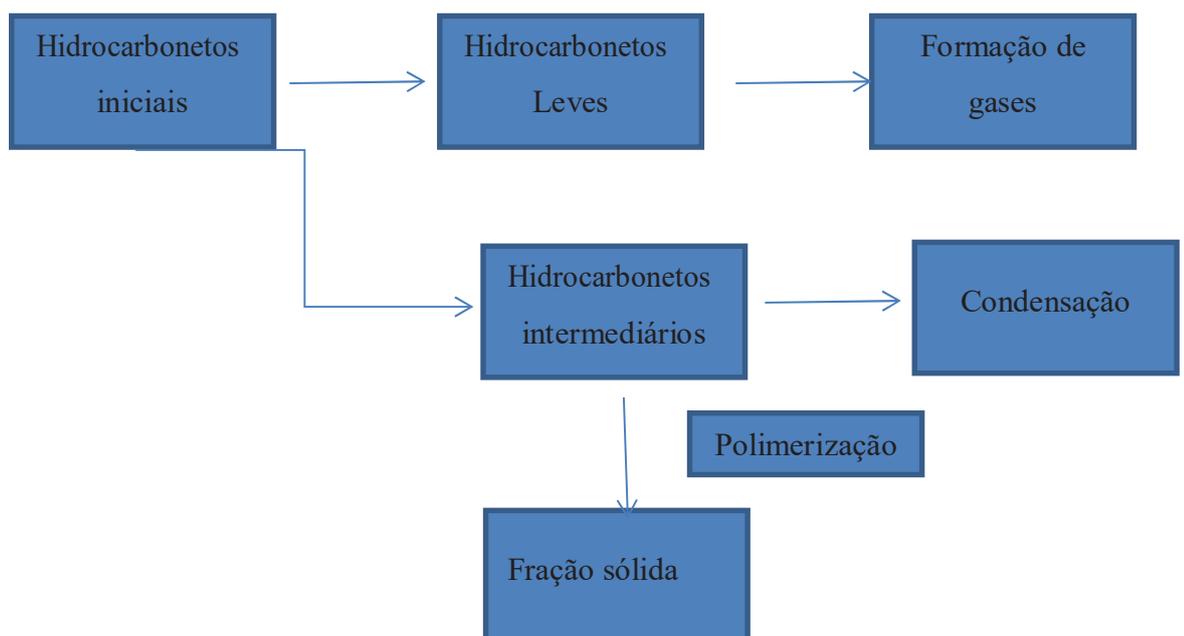
O óleo obtido por pirólise pode ter diversas aplicações industriais dependendo da sua composição química, em geral é composto por hidrocarbonetos e ácidos graxos, podendo ser utilizado na produção de sabões, graxas e de ésteres metílicos para obtenção de biodiesel. É também uma fonte de produtos químicos refinados, com alto preço no varejo: solventes, tintas, adesivos, fibras sintéticas, resinas, cosméticos, fármacos, corantes, plásticos, desinfetantes, vernizes, plastificantes, aditivos para alimentos, aditivo para combustíveis, agente de flotação, aditivo para borrachas e resinas, eletrodos, impermeabilizantes, materiais carbonosos, pavimentação de estradas entre outros (VIEIRA, 2000; COLEN, 2011)

De acordo com KIM; PARKER, (2008 ) a viabilidade econômica da pirólise pode ser melhorada se for agregado valor aos seus produtos como a produção de adsorventes a partir da fração sólida. A fração sólida quando ativado pode ser usado como filtro, aplicado para purificações de processos industriais, assim como em ETAs (VIEIRA, 2000; CORTEZ et al., 2008).

#### 1.4 FRAÇÃO SÓLIDA

Estudos de síntese de substâncias aromáticas durante reações térmicas sugerem que a formação da fração sólida pode envolver a formação de substâncias aromáticas através de reações moleculares como de Diels-Alder bem como reações radiculares (VIEIRA,2004). Vieira, (2004) demonstra a formação da fração sólida durante o processo de pirólise. Como pode ser visualizado da figura 2.

**Figura 2:** Etapas da formação da fração sólida durante o processo de pirólise. VIEIRA, (2004)



Parâmetros do processo de pirólise, como temperatura, residência tempo, velocidade de aquecimento, e tamanho de partícula de matéria-prima podem influenciar na qualidade, quantidade e características da fração sólida produzida e, portanto, suas interações com o ambiente da sua aplicação. Entre estes parâmetros, o que exerce maior influência é a temperatura. (AGRIFOLT et al., 2013)

A fração sólida é a que possui maior rendimento quanto aplicada a pirólise a baixas temperaturas no lodo de esgoto como pode ser visualizado na tabela 2.

**Tabela 2:** Rendimentos dos produtos (%m/m) da pirólise de lodo de esgoto.

<b>Autores</b>	<b>Bio-óleo</b>	<b>Fração aquosa</b>	<b>Fração sólida</b>	<b>Gás (%)</b>
<b>CORREIA, (2013)</b>	15,88 %	12,69%	57,59%	13,85%
<b>ALEXANDRE, (2013)</b>	16,3%	18,3%	52,0%	13,4%
<b>SILVA, (2012)</b>	11,6 %	12,7%	62,1%	13,7%

Observa-se que para todos os autores citados na tabela a cima os maiores rendimentos obtidos foram o da fração sólida, de deste modo, fica evidente a importância da correta destinação e atribuição de valor para esta fração.

A Fração sólida pode ser utilizada como um sólido combustível (sem ativação) em caldeiras e fornos tubulares, fornos comerciais (pizzaria, padaria, etc.) e uso doméstico (lareiras e churrasqueiras (PEDROZA, 2011; VIEIRA, 2000, 2004; VIEIRA et al., 2009; VIEIRA et al., 2011). O sólido carbonoso obtido no processo de pirólise, além de combustível, poderá ser aplicado, depois que ativado, na adsorção de poluentes gasosos e líquidos tais como o tolueno, o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de nitrogênio, fenol, tinta e mercúrio além da purificação, separação, armazenamento, processamento de alimentos, bebidas, produtos químicos e farmacêuticos e na remoção de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas de efluentes, substituindo o carvão ativado comercial. (LIU et al., 2010; ADEBOWALE e ADEBOWALE, 2008). Atualmente há um crescente interesse na produção de adsorventes utilizando resíduos florestais, agrícolas, lodos e outros resíduos sólidos devido ao baixo custo destas matérias-primas (MÉNDEZ et al., 2005).

#### 1.4.1 FRAÇÃO SÓLIDA DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO

Um dos métodos de remoção de contaminantes de efluentes é utilizando adsorventes, ao realizar o processo é necessário avaliar a quantidade de adsorvente utilizada e o seu custo econômico (BARROS, 2014). Atualmente o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado comercial para remoção de corantes, trata-se material carbonáceo com alto grau de porosidade, com grande área superficial e apresenta grupos funcionais em sua superfície. (SMITHET et al., 2009; YIN, 2007)

No entanto o carvão ativado é o adsorvente relativamente caro e precisa ser regenerado externamente com perdas em torno de 10% em processo de regeneração térmica. (LANG,2009; FORGACS et al., 2004). O produto comercialmente disponível é normalmente derivado de materiais naturais ou de carvão, mas quase todos os materiais que contenham carbono podem ser usados como precursores para preparação desse tipo de adsorvente. (RAFATULLAH et al .,2010)

A biomassa e outros resíduos como o lodo de esgoto podem oferecer uma fonte barata e renovável de adsorventes carbonosos. Estes resíduos têm pouco ou nenhum valor econômico e frequentemente apresentam um problema de eliminação. Assim sua transformação em adsorvente acrescentaria valor econômico, ajudaria a reduzir o custo de eliminação de resíduos e sobretudo se apresentaria como uma alternativa potencialmente

barata para carvões ativados comercialmente existentes (RAFATULLAH et al.,2010). A utilização desta alternativa pode permitir o produtor do resíduo compensar o custo crescente referente a sua disposição a partir da produção do adsorvente, além de economizar recursos não renováveis e produzir um produto valioso com aplicações potenciais para controle de poluição (MARTIN, 2003).

A preparação de adsorventes a base de lodo podem envolver dois processos, a pirólise e a ativação. A pirólise tem como objetivo eliminar a matéria volátil e conferir ao produto final uma estrutura porosa, a ativação, converte a matéria prima carbonizada em um material que contém um grande número de poros e distribuição aleatória de vários formatos e tamanhos, dando assim uma alta área superficial para o carvão.

Segundo International Union of Pure and applied chemistry (IUPAC), são classificados em:

- Microporosos: com poros até 20 Å;
- Mesoporosos: com poros de 20 a 500 Å;
- Macroporos: com poros acima de 500 Å;

Todos os adsorventes ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa entre elas varia consideravelmente dependendo do precursor e do processo de fabricação utilizado. A caracterização do tamanho dos poros presentes nos adsorventes é de grande importância, pois este é um dos fatores que determinam o desempenho e a aplicação desses materiais (PEREIRA, 2010 ; COUTO, 2009) . De acordo com Lin et al.,(2012) esta ativação pode ser química ou física.

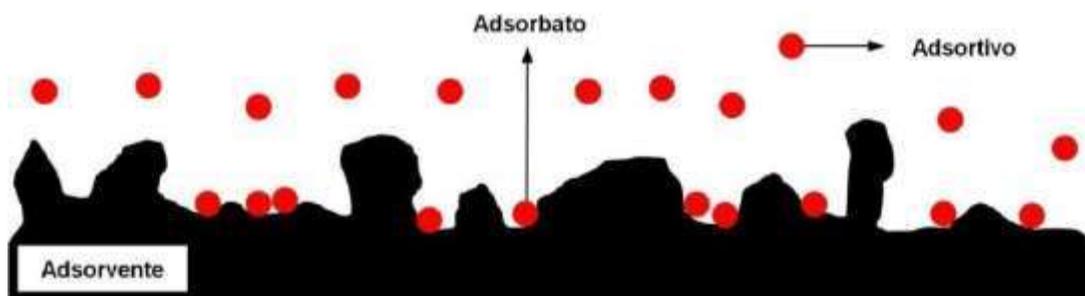
Na ativação química a matéria prima é impregnada com o agente ativante na forma de solução concentrada. Isto resulta na degradação do material. O material impregnado quimicamente é então carbonizado em temperaturas entre 400 °C e 600 °C na ausência de oxigênio. O produto da pirólise é resfriado e lavado para retirar o agente ativante, que é reciclado. Na calcinação, os produtos químicos impregnados desidratam a matéria prima, que resulta na criação das estruturas porosas. Os agentes ativantes mais utilizados são: hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido fosfórico, cloreto de zinco e ácido sulfúrico, sulfeto de potássio, hidróxido tiocianato de potássio e carbonatos de metais alcalinos; cloreto de cálcio e magnésio também são sugeridos (ROMBALDO, 2008).

A ativação física é o processo que desenvolve uma extensa área superficial e estrutura porosa com dimensões moleculares, no produto carbonizado. Este processo geralmente ocorre em altas temperaturas na presença de gases oxidantes como vapor d'água, gás carbônico, ou misturas desses gases, em fornos rotativos ou convencionais. O oxigênio ativo do agente oxidante basicamente queima as porções mais reativas da matriz carbônica, assim como o CO e CO<sub>2</sub>. A extensão da queima depende da natureza do gás empregado e da temperatura de ativação. A queima completa da matriz carbônica também ocorre a diferentes padrões e a diferentes partes da superfície exposta (GONZÁLEZ, et al., 1995).

Viana, (2012) ao pirolisar lodo de esgoto a fim de produzir um adsorvente carbonoso obteve frações sólidas com área superficial de 45 a 60 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e remoção de 45,66mg<sup>-1</sup> tartazina. Tay et al., (2001), otimizaram as condições de preparação de carvão ativado a partir de lodo de esgoto digerido anaerobicamente com a adição de cascas de coco. O adsorvente foi produzido pela ativação com solução de 5M ZnCl<sub>2</sub> e pirólise a uma temperatura de 500°C por 2h.

## 1.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é classificada como um processo físico-químico de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (COUTO, 2009). Adsorbato é a substância que está adsorvida, formando uma camada. Adsorvente é a substância a ser adsorvida a qual ainda não está em contato com a superfície. O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente. (BUTT; et al. ,2006) Como está ilustrado na figura 3.



**Figura 3:** Adsorção e identificação do adsorbato, adsorvente e adsorvente (VIANA, 2010).

A superfície de um líquido ou sólido possui um conjunto de propriedades características que são resultado da existência de forças intermoleculares não balanceadas. Isto ocorre por que as moléculas, íons ou átomos da superfície de um líquido ou de um sólido não apresentam todas as suas forças de atração contrabalançadas por interações com outras moléculas, íons ou átomos, como ocorre no interior do material.

Como consequência destas forças, para tentar equilibrá-las, os sólidos e líquidos tendem a reter sobre suas superfícies, moléculas ou partículas quando entram em contato com gases ou com soluções (SHAW, 1975);(VIANA, 2010).

A força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode se diferenciar dois tipos principais de adsorção física e adsorção química. (COUTO, 2009). As principais diferenças entre a adsorção física e química são apresentadas na tabela 3.

**Tabela 3: Principais diferenças entre a adsorção química e adsorção física.**

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Causada por forças eletrostáticas, como de <i>van der Walls</i>	Causada por compartilhamento de elétrons
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 - 6 kcal mol <sup>-1</sup>	Calor de adsorção = 10 - 200 kcal mol <sup>-1</sup>
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima a de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas

Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: CLARK, (2010).

A adsorção física acontece quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (RAFATULLAH et al,2010).

Este tipo de adsorção, também chamada de Van der Waals, é um processo rápido e reversível decorrente da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (VIANA, 2011).

Além disso, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato não é alterada. Outro fato característico deste tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (RAFATULLAH et al,2010) .

Na adsorção química ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente.

Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorbato do adsorvente (CLARK, 2010). Segundo LUIS, (2009), diversas variáveis devem ser analisadas durante o processo de adsorção, bem como a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, o pH da solução, o tempo de contato, a quantidade de material utilizado, entre outros fatores.

## 1.6 APLICAÇÕES DOS ADSORVENTES CARBONOSOS

Nas últimas décadas, tem sido observado um rápido aumento na demanda de carvões ativados, usados principalmente como adsorventes. Suas principais aplicações podem ser divididas em dois tipos: Adsorção de compostos em fase líquida e em fase gasosa. As propriedades dos carvões ativados para estas aplicações são distintas. (RAFATULLAH et al. , 2010).

Fase líquida:

Os carvões ativados, utilizados para aplicações em fase líquida, diferem primordialmente na distribuição de tamanhos de poros, possuindo um maior volume de poros na faixa de macro poros, o que permite que os líquidos alcancem mais rapidamente os meso e microporos. Os poros maiores também podem promover a adsorção de grandes moléculas, impurezas ou outros produtos em fase líquida (SONAI, 2012).

As aplicações em fase líquida podem empregar carvões ativados nas formas pulverizadas (partículas de 15 a 25 µm) ou granular ( partículas de 0,3 a 3 mm). Os carvões ativados pulverizados são geralmente utilizados em processos de purificação por batelada, sendo que o carvão é separado do líquido a cada estágio por filtração ou decantação. Por sua vez, os carvões ativados granulados são geralmente utilizados em sistemas contínuos de separação,

onde o líquido a ser tratado escoar continuamente sobre um leito fixo de carvão. As aplicações em fase líquida são:

- Tratamento de água potável: o carvão ativado é frequentemente empregado na remoção de impurezas presentes nas águas de rios, lagos, represas e fontes subterrâneas, utilizadas para o suprimento de água nas zonas rural e urbana.
- Tratamento de esgoto municipal : O esgoto municipal contém sólidos em suspensão, micro-organismos e outros contaminantes orgânicos e inorgânicos que devem ser eliminados antes da descarga ao meio ambiente. O carvão ativado pode ser empregado, para remoção desses contaminantes, após um tratamento biológico do esgoto. (COUTO, 2009); (SONAI, 2012)
- Refino de açúcar: O carvão ativado substitui com maior eficiência o carvão de osso na maioria das refinarias de açúcar, sendo utilizado para adsorver e remover substâncias inorgânicas ( cinzas) e orgânicas, responsáveis pela coloração do xarope de açúcar. (VIANA, 2011)
- Processos químicos: A utilização do carvão ativado na indústria química visa a obtenção de produtos de alta qualidade e pureza. Por exemplo, na remoção de impurezas, compostos orgânicos e inorgânicos nos processos de produção de hidróxido de potássio, aminas, ácidos orgânicos, glicóis, ureia, ácido clorídrico, ácido fosfórico e outros (VIEIRA, 2004).
- Produtos alimentícios: o carvão ativado é extensivamente empregado no processo de produção de bebidas alcoólicas, removendo os agentes causadores de sabor e odor indesejáveis em cervejas e whisky, vodka, etc. A água utilizada para a produção de refrigerantes é frequentemente tratada com carvão ativado para remover o cromo remanescente do processo de desinfecção( CARVALHO, 2012). Alguns produtos alimentícios industrializados (óleos vegetais e gorduras animais) são tratados com carvão ativado para remoção de particulados e contaminantes orgânicos e inorgânicos.
- Indústria farmacêutica: Vários antibióticos, vitaminas e esteróides são recuperados, em seus processos de fabricação, através da adsorção em carvões ativados. Outras aplicações farmacêuticas incluem a purificação de água e remoção de impurezas em soluções intravenosas antes da embalagem (COLARES, 2010)

Fase gasosa:

Na fase gasosa em geral, utiliza-se carvões ativados granulados com propriedades especiais, altas áreas superficiais e contribuição de microporos que apresentam, portanto, maiores custos de produção e preço de mercado. Algumas aplicações, em fase gasosa, são descritas a seguir:

- Recuperação de solventes: Os carvões ativados são utilizados para capturar compostos orgânicos vaporizados, prevenindo-se sua descarga na atmosfera. Com isso, torna-se possível seguir regulamentos ambientais e também recuperar solventes em processos industriais, gerando substanciais benefícios econômicos (PIRES, 2007).
- Proteção contra contaminação atmosférica: Carvões ativados são extensivamente empregados em máscaras de gás e para filtrar o ar atmosférico e de ambientes industriais, evitando a emissão de uma variedade de gases indesejáveis, incluindo produtos químicos, solventes, compostos odoríferos e vapores tóxicos em geral (NIEDERSBERG, 2012).
- Armazenamento de gases: Em alguns casos, a adsorção de gases nos carvões ativados resulta em uma redução de densidade do gás e, portanto, da pressão de armazenamento, sendo possível, dessa forma, aumentar a capacidade de carga de

cilindros de gases comerciais através da adição de carvão ativado no seu interior, tornando-se possível até o armazenamento à pressão atmosférica, como é o caso do éter dimetilico e cloreto etílico (MENDEZ, 2014)

- Catalise : As propriedades catalíticas dos carvões ativados podem ser utilizadas na síntese de produtos orgânicos e inorgânicos em reatores catalíticos ( catalise heterogênea) (MOTA, 2012).

### 1.6.1 APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONOS ORIUNDOS DO LODO DE ESGOTO.

Devido ao alto custo dos materiais adsorventes, diversos estudos visam o desenvolvimento de adsorventes alternativos e de baixo custo. Alguns estudos relatam adsorventes que incluem materiais de argila, zeólitas, materiais contendo sílica, resíduos agrícolas, produtos industriais, biosorvente e outros (CRINI, 2006).

Recentemente, adsorventes obtidos a partir de lodo de esgoto ganharam um grande interesse para a aplicação na descontaminação de gases off-fluxos ( e no tratamento de águas residuais que apresentam metais, corantes, e compostos fenólicos ( MONSALVO,et al., 2012)

Carvalho, (2012) produziu um adsorvente carbonoso a partir da fração sólida de pirólise de lodo de esgoto seguida de, ativação física, onde obteve remoção do corante orgânico azul de metileno em torno de 90% e área superficial de 89,01 m<sup>2</sup>/g.

Monsalvo,et al., (2012) em estudo com lodo de esgoto foi usado como precursor para desenvolver um potencial adsorvente barato por meio de aplicação do processo de pirólise. Os materiais resultantes foram avaliados como adsorventes para a remoção de 4-clorofenol a partir de solução aquosa e concluiu a pirólise fornecer duas formas de valorização de lodo de esgoto pois além de produzir produtos com elevado potencial energético produz adsorventes de baixo custo potencialmente úteis para a remoção de alguns poluentes da água perigosos, como clorofenóis e compostos relacionados.

No trabalho realizado por Vasques et al., (2009), usou-se lodo de uma indústria têxtil para preparar um adsorvente que foi ativado quimicamente termicamente. Os corantes utilizados foram Reactive Red 2 e o Reactive Red 141, apresentando capacidade de adsorção de 53,48 e 78,54 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

GEETHAKARTHI et al., (2011) utilizado corantes reativos Reactive red2 e reactive red 31 em adsorventes oriundos do lodo de esgoto obtese a capacidade de adsorção de 55,87 e 39,37 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente.

## 1.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como existe um crescente interesse não apenas na utilização de materiais adsorventes de baixo custo, mas também no reuso ou reciclagem de resíduos, a produção de adsorventes carbonosos oriundos da pirolise de lodo de esgoto combina os dois propósitos. Pois o lodo de esgoto é um dos principais resíduos gerados no meio urbano o qual se não for bem gerido pode causar desequilíbrios ambientais. Desde modo a pirólise apresenta-se como uma importante tecnologia na conversão de lodo de esgoto em produtos com alto valor econômico agregado como a produção de bio-óleo fração gasosa e a a produção de adsorventes carbonosos a partir da fração sólida que pode vir a substituir o carvão ativado comercial.

## 1.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOWALE, K. O AND ADEBOWALE, Y. A. Active carbons from low temperature conversion chars *Electronic Journal of Environmental, Agriculture and Food Chemistry*. Vol: 7(11) pgs 3304 – 3315. 2008

AGRAFIOLT, Evita et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, Crete, Greece, v. 101, p.72-78, maio 2013.

ALAMINO, R. C. J. **A utilização de lodo de esgoto como alternativa sustentável na recuperação de solos degradados: viabilidade, avaliação e biodisponibilidade de metais**. 2010. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

ANDREOLI, C. V; PINTO, M. A. T. Processamento de Lodos de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). In: ANDREOLI, C. V. (Coord.). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001. Seção 1. p. 282.

ANDREOLI, C. V; VON SPERLING, M; FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, v. 6, 2001. 484 p.

ARCOVERDE FILHO, Dirceu Mendes. **DIAGNÓSTICO E AVALIAÇÃO DO SANEAMENTO BÁSICO DA ZONA LESTE DA CIDADE DE TERESINA-PI**. 2010. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geografia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro - Sp, 2010. Cap. 1.

BARROS, Thiago Rodrigo Barbosa. **Estudo de adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. 2014. 42 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química Industrial, Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014. Cap. 1.

BRIDGWATER, A. V.. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass And Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.

BUTT, H.J.; GRAF, J.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. V.2 weinheim; wiley- VCH verlang gmbH and co, 2006

CAO, J.; SHI, P.; ZHAO, X.; WEI, X.; TAKARADA, T. Catalytic reforming of volatiles and nitrogen compounds from sewage sludge pyrolysis to clean hydrogen and synthetic gas over a nickel catalyst. *Fuel processing technology*, v. 123, p. 34-40, 2014.

CAO, Y.; PAWLOWSKI, A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 3, p. 1657–1665, 2012.

CARVALHO, M. B. **Avaliação do processo de ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto digerido doméstico**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012

COLARES, Carla Jovania Gomes et al. Tratamento de Efluente Industrial Farmacêutico por Adsorção com Carvão Ativado. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 50., 2010, Cuiabá. **Anais**. Cuiabá: Cobeq, 2010. v. 1, p. 1 - 101.

CLARK, H. L. M. **REMOÇÃO DE FENILANINA POR ADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DA TORTA Prensada de Grãos Defeituosos de Café**. 2010. **115f**. Dissertação em Ciência dos Alimentos- Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte, 2010. Cap 1

COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2011.

CORREIA, J. E. **Caracterização físico-química e microbiológica do lodo gerado na estação de tratamento de esgoto contorno**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil e Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2009.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.; GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia**. Campinas,

COSTA, A. A. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Metaloporfirínicos Suportados em MCM - 41**. 2006. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

COUTO, Gabriela Martucci. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. Na preparação de carvões ativado**s. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Madeira, Ciência e Tecnologia de Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009. Cap. 3.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 97, n. 9, p.1061-1085, jun. 2006. Elsevier

DEMIRBAS, A.. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion And Management**, v. 49, n. 8, p. 2106-2116, 2008.

DEBIASI, Guilherme Salvador. **Abordagem das diferentes alternativas para Destinação de lodos de estação de tratamentos de esgotos**.2011. 37 f. Monografia (Especialização) -

Curso de Auditoria e Pericia, Ambiental, Universidade do Extremo Sul Catarinense - Unesc, Criciúma, 2011. Cap. 1.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: review. **Energies**, v. 6, p. 514-538, 2013.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso absorvente**. Santa Maria: Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

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

DOMINGUÉZ, A.; MENENDEZ, J. A.; INGUANZO, M., PIS, J. J. Investigation into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Process Technology**, 86, p.1007–1020, 2005.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; INGUANZO, M.; BERNAD, P.L.; PIS, J.J. Gaschromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. **Journal of Chromatography A**, v. 1012, p. 193–206, 2003.

FONTES, C.M.A.. Potencialidades da cinza de lodo de Estações de Tratamento de Esgotos como material suplementar para a produção de concretos com cimento Portland. Dissertação de Msc. UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

FONTES, L. A. O. **Desenvolvimento de uma unidade pirolítica com reator de cilindro rotativo: Obtenção de Bio-óleo**. 2011. 123 f. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4121 - 4128, 2009.

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

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A.. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Thessaloniki, Greece, v. 12, n. 1, p.116-140, jan. 2008. Elsevier BV.

GEETHAKARTHI, A.; PHANIKUMAR, B. R.. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. **International Journal Of Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.561-570, jun. 2011. Springer Science

GENOVESE, Alex Leão; UDAETAIL, Miguel Edgar Morales; GALVAOII, Luiz Cláudio Ribeiro. Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo. In: 6.

ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 2006., 6., 2006, Campinas (sp, Brazil). **Anais. ....**Campinas: Energ. Meio Rural, 2006. v. 6, p. 1 - 6.

GONZÁLEZ, J. F.; ROMÁN, S.; ENCIMAR, J. M.; MARTÍNEZ, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 134–141, 2009.

GUANG, Q.U.; NING, P.; JUN-YAN, L. **Presented at the international conference on sustainable development: issues and prospects for GMS**. 2006.

HOSSAIN, Mustafa K.; STREZOV, Vladimir; NELSON, Peter F.. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, Australia, v. 85, n. 1-2, p.442-446, maio 2009.

INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; BLANCO, C. G.; PIS, J. J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, n.1, p. 209-222, 2002.

JINDAROM C.; MEEYOO V.; KITIYANAN B.; RIRKSOMBOON T.; RANGSUNVIGIT P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 239-246, 2007.

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, B. Characterization of products from pyrolysis of waste sludges. **Energy Fuel**, v. 85, p. 1498-1508, 2006.

KIM, Y.; PARKER W. A. technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1409–16, 2008.

LANG, Arnold R. (Ed.). **Dyes and Pigments: New Research**. New York: New Science publishers , 2009. 70 p. (978-1-60692-027-5).

LIN, Q.h.; CHENG, H.; CHEN, G.y.. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 93, p.113-119, jan. 2012.

LIU, C. et al. Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite. **Bioresource Technology**, 2010. p.1097–1101.

LUÍS, Paula Maria dos Santos de Sá. **REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EM MATERIAIS INORGÂNICOS DE ORIGEM NATURAL**. 2009. 245 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Porto, 2009. Cap. 3.

LUTZ, H.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R. N.; KUTUBUDDIN, M.; BAYER, E. Low temperature conversion of some brazilian municipal and industrial sludges. **Bioresource Technology**, v. 74, p.103-107, 2000.

LUZ JUNIOR, G. E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**.

2010. 116 f. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2010.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351–68, 2007.

MARTIN, M. J.; ARTOLA, A. BALAGUER, M. D.; RIGOLA, M. **Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions**. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, n. 3 p. 231-239

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Thessaloniki, Greece, v. 16, n. 5, p. 2566-2582, jun. 2012. Elsevier BV

MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS, 2009.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente. 2006. p 109-141.

MÉNDEZ A.; GASCÓ G. I., FREITAS M. M. A., SIEBIELEC G., STUCZYNSKI T., FIGUEIREDO J, L. Preparation of carbon- based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, p. 169-177, 2005.

MÉNDEZ, Manoel Orlando Alvarez. **Estudo da dinâmica de adsorção/dessorção de gás natural em carvão ativado em tanques de armazenamento**. 2014. 204 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2014. Cap. 1.

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

MENEZES DAYSE DE OLIVEIRA (Belo Horizonte). Fundação Estadual de Meio Ambiente (Comp.). **ORIENTAÇÕES BÁSICAS PARA OPERAÇÃO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO - ETEs**. 2006.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineer treatment disposal, reuse**. 4<sup>a</sup>ed. New York: McGraw- Hill Book, 2003. p. 1729.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Activated carbons from sewage sludge Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. **Desalination**, Madrid, 2011. p. 377–382.

MONSALVO, Victor M.; MOHEDANO, Angel F.; RODRIGUEZ, Juan J.. Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. **Chemical Engineering Research And Design**, [s.l.], v. 90, n. 11, p.1807-1814, nov. 2012. Elsevier BV

MOTA, Estella Gaspar da. **Utilização de H3Pw12O40 suportado em Carvão Ativado, Produzido a partir de rejeito de mamona, como catalisador em reações de esterificação de transesterificação**. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012. Cap. 3.

NIEDERSBERG, Carolina. **ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DO TUNGUE (Aleurites fordii), RESÍDUO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓLEO**. 2012. 65 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Ambiental., Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012. Cap. 2.

OLIVEIRA, A. da S. NIKAIDO, M.; CELERE, M. S.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. **Importância do biossólido gerado no sistema de tratamento de esgoto por lodos ativados enfoque para a cidade de Ribeirão Preto**. São Paulo, v. 30, n. 4, p. 634-643, out./dez. 2006.

OLIVEIRA, A. S.. **Tratamento de esgoto pelo sistema de lodos ativados no município de Ribeirão Preto, SP: avaliação da remoção de metais pesados**. 2006. 162 f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2006.

PARK, H. J.; HEO, S. H.; PARK, Y.; YIM, J.; JEON, J.; PARK, J.; RYU, C.; KIM, S. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, p. S83–S85, 2010.

PEDROZA, M. M.. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F. de; PICKLER, A.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – Uma revisão. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo, v. 11, n. 16, p. 89 -188, 2010.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. Biosolids conditioning and the availability of Cu and Zn for rice. **Scientia Agricola**, v.60, n.1, p. 161-166, 2003.

PIRES, Carolina de Souza et al. Recuperação de solventes por remoção de contaminantes com carvão ativado. In: 30ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30., 2007, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: Sbcq, 2007. v. 30, p. 1 - 4.

QUINTANA, N. R. G. **ANÁLISE ENERGÉTICA DA PRODUÇÃO, CARREGAMENTO E TRANSPORTE DO LODO DE ESGOTO**. 2010. 58 p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, São Paulo, 32, 2009. p.1139-1143.

RATULLAH, M.; SULAIMAM, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. **Adsoption of methylene blue on low-cost adsorbents: a Review.** *Journal of Hazardous Materials*, v.177, n.1-3, p. 70-80 maio 2010

RIO, S. et al. Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology*, France, v. 39, n. 11, p.4249-4257, jun. 2005. American Chemical Society (ACS). DOI: 10.1021/es0497532.

ROCHA, J. D.; PERES, J. M.M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. Curso internacional: Energia na Indústria de Açúcar e Álcool. UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.

ROMBALDO, Carla Fabiana Scatolim. **Síntese de carvão ativado e óleo combustível a partir da borracha de pneu usado.** 2008. 108 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Processos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008. Cap. 1

SANCHEZ, M. E.; MENÉDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*, v. 33. p. 933-940, 2009.

SANTOS, A. L. F. **Produção de Bio-Óleo a partir do Craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal.** 2007. 82f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

SERENOTTI, F. **Avaliação da secagem para redução de volume e inativação de microrganismos em lodo de ETE.** 2009. 203 f. Tese (Doutorado em engenharia química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, 2009.

SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; YANG, H.; LEE, H. D. Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n.9, p. 1113–1118, 2010.

SHEN, L; ZHANG, D. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed. *Fuel*, v. 82, p. 465-472. 2003.

SHIE, J.; LIN, J.; CHANG, C.; LEE, D.; WU, C. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 39, p. 51-64, 2003.

SILVA, L. C. A. **Estudo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial.** Palmas: Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, 2012.

SMITH, K.m. et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, [s.l.], v. 43, n. 10, p.2569-2594, jun. 2009.

SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-

graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

VON SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

STAMMBACH, M. R.; KRAAZ, B.; HAGENBUCHER, R.; RICHARZ, W. Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed. **Energy Fuels**, v. 3, p. 255–259. 1989.

TEIXEIRA, F. N.; LORA, E. E. S. Suprimento Energético para Termelétricas. In: LO-RA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. (Org.). **Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação**. Rio de Janeiro: Interciência. cap. 2, v.1, 2004. p. 31-86.

TSUTIYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P.A. (Editores). **Biossólidos na Agricultura**. 2 ed. cap. 5. São Paulo: ABES/SP, 2002.

VASQUES, A. R. Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2012.

VIANA, Marcelo Mendes. **Obtenção e utilização de produtos de pirólise de lodo de esgoto para adsorção de poluente em meio aquoso**. 2013. 219 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química., Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Cap. 2.

VIANA, Marcelo Mendes. **Obtenção e utilização de produtos de pirólise de lodo de esgoto para adsorção de poluente em meio aquoso**. 2013. 219 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química., Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Cap. 2.

VIEIRA G. E. G. **Resíduos da Produção Industrial de Borracha (ETRI) e Bebida (ETE) – Uma avaliação pela Tecnologia de LTC**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.

VIEIRA, G. E. G., ROMEIRO, G. A., DAMASCENO, R. N., PEDROSO, A. G., BAYER, E., KUTUBUDDIN, M. Tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura - LTC e o reaproveitamento do lodo residual da indústria Petroflex. In: **2º Congresso da Indústria Química do Mercosul, 7º Congresso Brasileiro de Petroquímica**, Rio de Janeiro, 2001.

VIEIRA, G. E. G.. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica**. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Departamento de Química Orgânica. Universidade Federal Fluminense, Niterói - Rj, 2004.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M; M.; SOUZA, J. F. de; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

VIEIRA, G. E. G.; ROMERO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in na

industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, v.100, 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, v.1, 1996.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) - Universidade Federal de Minas Gerais. v. 1, 2005. p. 452.

VON SPERLING, M.; GONÇALVES, R. Lodo de esgotos: características e produção. In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) - Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), 2001.

Y. Kim, W. Parker **A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil** *Bioresource Technology*, 99 (2008), pp. 1409–1416  
YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D. H.; LIANG, D. T. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. **Combustion and Flame**, v. 146, p. 605–611, 2006.

## **CAPÍTULO II**

## **OBJETIVOS**

### **1 OBJETIVO GERAL**

- Produzir adsorventes carbonosos oriundos de lodo de esgoto a partir da aplicação do processo de pirólise convencional e termocatalítica.

#### **1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analisar as características físico-químicas do lodo de esgoto anaeróbio;
- Aplicar o processo de pirólise nas temperaturas 450°C taxa de aquecimento de 30 °e tempo de retenção de 120 min com e sem a presença de CaO;
- Quantificar os rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise convencional e termocatalítica;
- Avaliar as frações sólidas obtidas em meio aquoso junto ao azul de metileno e nitrato de sódio;
- Analisar a influência exercida pelo catalizador CaO no teste de azul de metileno e nitrato de sódio

### **CAPÍTULO III**



# APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE AO LODO DE ESGOTO PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO SÓLIDA.

Juliana Santos Moura<sup>1</sup>

GlauCIA Eliza Gama Vieira<sup>2</sup>

## Resumo

A produção de adsorventes carbonosos envolve dois passos principais: a carbonização da matéria prima carbonácea em temperaturas abaixo de 800°C, na ausência de oxigênio, e a ativação do material carbonizado desta forma este trabalho tem como objetivo obter adsorventes carbonos a partir do lodo de esgoto domestico digerido a partir de pirólise convencional e termocatalítica, bem como a caracterização físico-química, foram obtidas quatro frações sólidas diferentes: FS: Fração solida; FSCaO: fração sólida com CaO a 5%; FSA: fração sólida ativada e FSACaO: fração sólida com CaO Ativada. Na análise de umidade as amostras obtiveram resultado entre 2,15 a 2,23% (m/m) para sólidos voláteis foi de 34,45 a 40,21%(m/m) e o teor de cinzas variou de 57,63 a 63,31%(m/m) O poder calorifico encontrado para as amostras foram de 10,65 MJ/KG a 9,14 MJ/KG o que demonstra o potencial da amostra para a aplicação também como biocombustível.

**Palavras-chave:** resíduo, adsorvente, produção.

## Abstract

*The production of carbonaceous adsorbents involves two main steps: the carbonization of carbonaceous raw material at temperatures below 800 ° C, in the absence of oxygen, and activating the carbonized material thus this study aims to obtain carbon adsorbents from sludge domestic sewage digested from conventional and termocatalítica pyrolysis, and the physical-chemical characterization, were obtained from four different solid fractions FS: solid fraction; FSCaO: solid fraction with 5% CaO; FSA: solid fraction on and FSACaO: solid fraction with CaO On. In moisture analysis results of the samples obtained from 2.15 to 2.23% (w / w) for volatile solids was 34.45 to 40.21% (w / w) and the ash content ranged from 57.63 to 63.31% (w / w) the calorific value were found for the samples of 10.65 MJ / kg to 9.14 MJ / kg which demonstrates the potential for sample application as well as biofuel..*

**Keywords:** residue. adsorbent production.

## 2.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a produção de lodo de esgoto tem crescido constantemente fazendo com que, sua disposição final seja um assunto de grande preocupação (COLEN, 2011). As alternativas tradicionais de disposição: uso agrícola, aterro sanitário e incineração, são onerosas e constituem um sério problema ambiental devido aos exigentes padrões de qualidade ambiental (FAN et al, 2008).

<sup>1</sup> Mestranda em Agroenergia na Universidade Federal do Tocantins (UFT), Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: juliana\_moura@hotmail.com.com

<sup>2</sup> Doutora em Química, professora adjunto e pesquisadora da Universidade Federal do Tocantins (UFT), coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: glaucieliza@uft.edu.br

Devido as novas perspectivas globais de desenvolvimento sustentável, os processos de reutilização de resíduos têm sido amplamente favorecidos e fomentaram a aplicação de soluções como a pirólise. A pirólise do lodo de esgoto gera óleos e gases, que podem ser utilizados como combustíveis. Além de originar um resíduo sólido carbonoso que apresenta potencial para produzir adsorventes de baixo custo (INGUANZO et al, 2001).

O lodo de esgoto, como a maioria dos resíduos orgânicos, apresenta uma grande quantidade de material volátil, em virtude disto, representa um recurso valioso, que pode ser convertido em produtos úteis, se submetido ao tratamento adequado (FONTS, 2012)

A produção de adsorventes carbonosos envolve dois passos principais: a carbonização da matéria prima carbonácea em temperaturas abaixo de 800°C, na ausência de oxigênio, e a ativação do material carbonizado (ROMBALDO, 2008)

Desta maneira todo material com alto teor de carbono pode ser convertido em adsorvente carbonoso. Durante a carbonização, a maior parte dos elementos como hidrogênio e oxigênio são eliminados como produto gasoso no entanto, uma simples carbonização não dá ao produto alta capacidade de adsorção, pois sua estrutura porosa é pouco desenvolvida e apresenta baixa área superficial (AGRIFOLT, et al 2013).

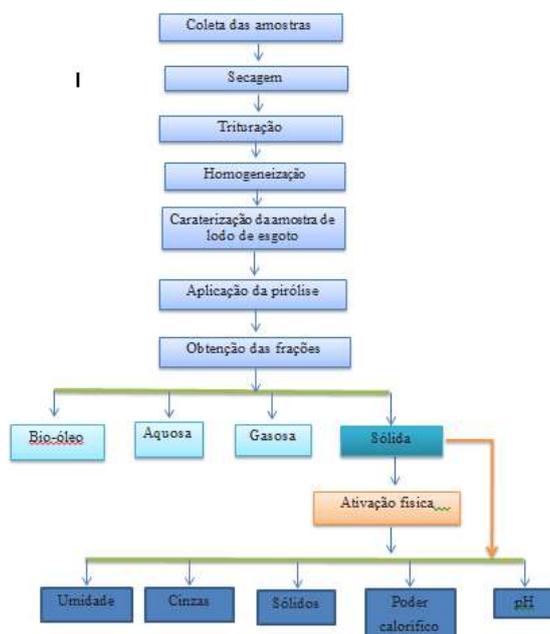
Esta estrutura porosa é ampliada durante o processo de ativação, que converte a matéria prima carbonizada em um material que contém um grande número de poros e distribuição aleatória de vários formatos e tamanhos de poros, dando assim uma alta área superficial para o carvão. Estes adsorventes podem ser obtidos por ativação com vapor d' água, dióxido de carbono, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloreto de zinco, dentre outros (RAFATULLAH et al .,2010).

Desde modo o objetivo deste artigo foi a produção de adsorventes carbonos a partir do lodo de esgoto doméstico digerido e sua caracterização.

## 2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

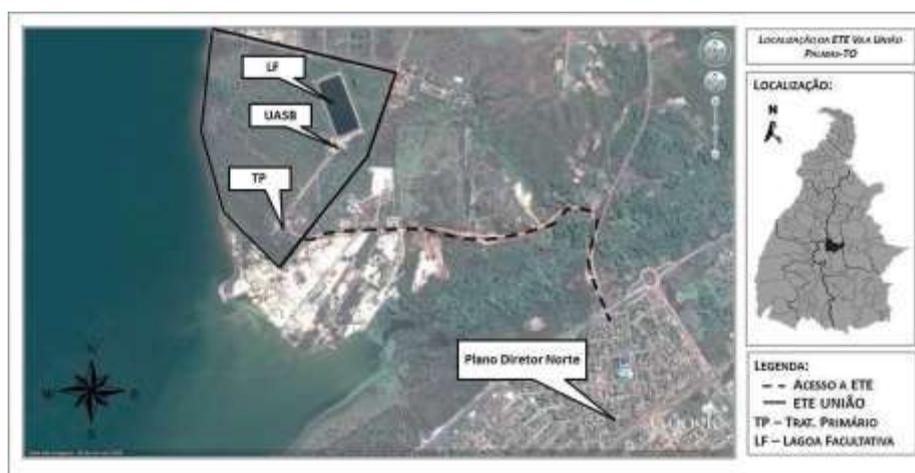
O fluxograma a seguir apresenta todas as etapas e procedimentos para coleta, caracterização, análises físico-químicas da biomassa residual em estudo e aplicação do processo termoquímico e termocatalítico para a obtenção da fração sólida (Figura 1).

**Figura 1:** Fluxograma de descrição das etapas realizadas.



## 2.2.1 PREPARO DA AMOSTRA COMPOSTA DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO DIGERIDO

As coletas das amostras de lodo de esgoto foram realizadas na Estação de Tratamento de Esgotos Norte (ETE Norte), na cidade de Palmas - TO (Figura 2), semanalmente, durante o período de estiagem de maio a outubro de 2011, totalizando 24 amostras, de acordo com a norma técnica NBR 10.007 e 10.004.



**Figura 2.** Local de coleta das amostras de lodo de esgoto  
Fonte: Carvalho (2012)

O lodo de esgoto foi coletado na válvula de descarga de um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e levado ao Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO) da Universidade Federal do Tocantins. A secagem das amostras de lodo de esgoto foram realizadas em forno solar artesanal até peso constante. As amostras foram trituradas em moinho, homogeneizadas em peneira com abertura de (0,59 mm no TYLER 28). Foi feita uma amostra composta e armazenada em sacos plásticos identificados.

## 2.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AMOSTRA COMPOSTA DO LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO DIGERIDO

A amostra de lodo de esgoto foi caracterizada do ponto de vista físico-químico, a fim de avaliar de as características físico-químicas pelo conteúdo em porcentagem de massa de alguns parâmetros, como o teor de umidade, sólidos voláteis e cinzas. Os métodos utilizados para determinação das análises imediatas são descritos abaixo (Tabela 1).

**Tabela 1.** Métodos e fórmulas utilizadas nas análises imediatas das amostras de lodo de esgoto

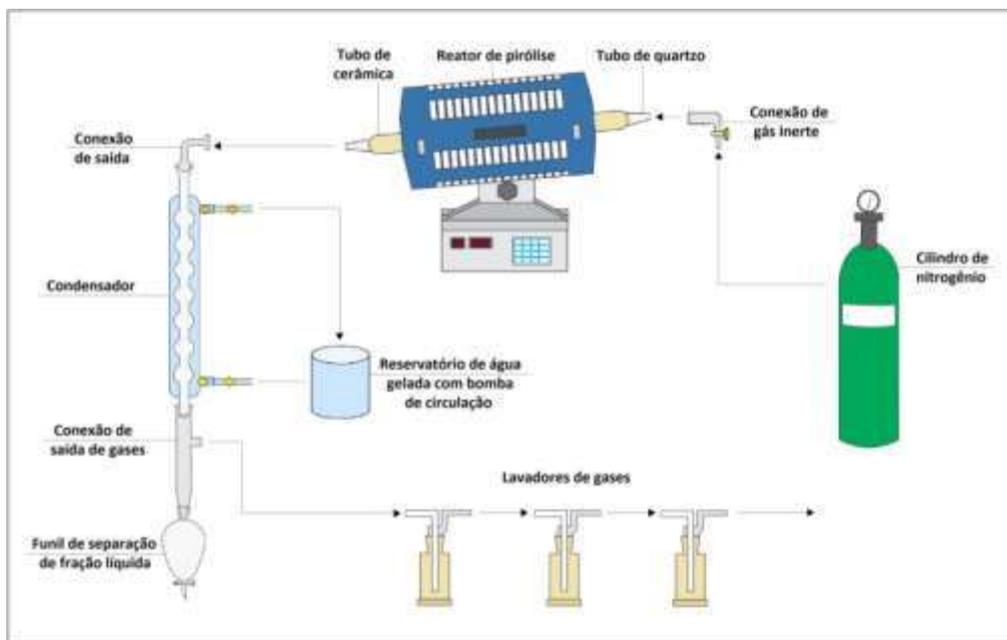
Análise	Método	Fórmula para cálculo
Teor de umidade	ASTM D3173-85	$U (\%) = (A - B)/C \times 100$
Teor de sólidos voláteis	ASTM D2415-66	$V (\%) = (A - B)/C \times 100$
Teor de cinzas	ASTM D2415-66	$C (\%) = (B - A)/C \times 100$
Teor de carbono fixo	Salgado (2005)	$F (\%) = 100 - (\% U + \% C + \% V)$

Legenda: A = peso do cadinho (g) + peso da amostra (g); B = peso do cadinho (g) + amostra após aquecimento (g); C = peso da amostra (g); U = Umidade; V = Material volátil; C = Teor de cinzas; F = Teor de carbono fixo

### 2.2.3 PROCESSO DE PIRÓLISE

A pirólise de lodo de esgoto foi realizada em um reator de leito fixo (3 cm de diâmetro x 100 cm de comprimento), sugerido por Vieira, (2004), e aquecido por forno elétrico horizontal reclinável da marca EDG modelo FTHI-40 bipartido. A unidade de pirólise em escala laboratorial localizada no Laboratório de Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis na Universidade Federal do Tocantins (LEDBIO – UFT) é constituída pelos seguintes sistemas: sistema de alimentação de gás inerte, tubo reator de quartzo, sistema de condensação do bio-óleo, sistema de separação de líquidos e lavadores de gases. Como está representada na figura 3.

**Figura 3.** Esquema da unidade de pirólise em escala laboratorial.



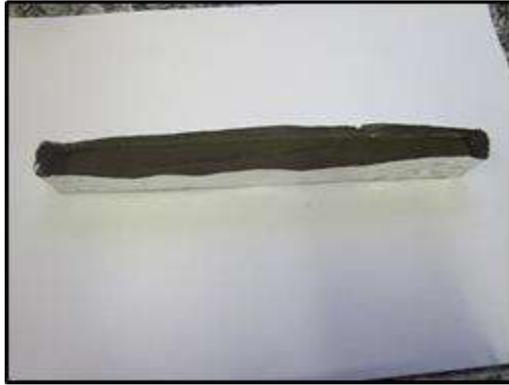
(TEIXEIRA, 2014)

Foram realizados experimentos com amostras de lodo sem adição de catalisador e com adição de catalisador, utilizando o óxido de cálcio adicionado na proporção de 5% (m/m), utilizando como parâmetros de processo uma temperatura de 450°C, taxa de aquecimento de 30°C/min e tempo de retenção de 120 minutos.

Os experimentos foram realizados em triplicata totalizando 12 pirólises, seguindo os parâmetros descritos na tabela abaixo.

Alíquotas de 40 gramas da amostra composta de lodo com e sem catalisador foram secas em estufa até peso constante para a retirada da umidade depois foi pesada e inserida no centro da zona quente do reator no tubo de quartzo dentro de uma barquinha (Figura: 4) para obter uma atmosfera inerte, foi utilizado gás nitrogênio.

**Figura 4:** Barquinha com amostra de lodo



As variáveis do sistema são a temperatura, o tempo de detenção e a taxa de aquecimento, que foram escolhidas em função de trabalhos realizados pelo grupo LEDBIO (CORREIA, 2013; ALEXANDRE, 2013), onde ambos conseguiram um maior rendimento de carvão nos parâmetros de 450°C, taxa de 30°C/min a um tempo de 120.

### 2.2.3 ATIVAÇÃO FÍSICA DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NO PROCESSO PIROLÍTICO

Nesta etapa do trabalho, foi montado um sistema de ativação física, anexo ao reator cilíndrico de leito fixo, constituído de uma rolha de silicone, um recipiente com água em Banho Maria. Para que o fluxo de vapor d'água fosse garantido, junto ao recipiente, inseriu-se a mangueira com gás inerte (Nitrogênio).

As condições utilizadas na ativação física foram em razão do trabalho desenvolvido por Carvalho, (2012), que investigou as melhores condições para a ativação física com vapor de água da fração sólida oriunda do processo pirolítico, o parâmetro utilizado neste trabalho foi Temperatura de 600°C taxa de aquecimento de 30°C/min e tempo de retenção de 120 min.

O sistema de aquecimento é realizado em banho Maria a uma temperatura de 120°C, em virtude da perda troca de calor entre os recipientes. A ligação entre o tubo e a recipiente com vapor d'água é feita por uma rolha, com um furo central, permitindo assim uma distribuição uniforme do vapor na entrada do tubo. Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio, permitindo que o vapor d'água seja arrastado para dentro do tubo e expanda-se, gerando por consequência, interação do vapor com a amostra. Como pode ser visualizado na Figura 5.

**Figura 5:** Sistema de ativação física com vapor de água



## 2.2.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS FRAÇÕES SÓLIDAS ORIUNDAS DA PIRÓLISE

A análise imediata foi realizada com vistas na umidade nos sólidos voláteis e cinzas presentes nas frações sólidas obtidas, seus respectivos métodos e fórmulas utilizadas para cálculo estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 2.** Métodos e fórmulas utilizadas nas análises imediatas das amostras de lodo de esgoto

Análise	Método	Fórmula para cálculo
<b>Teor de umidade</b>	(ASTM) D 5832-98	$U (\%) = (A - B)/P \times 100$
<b>Teor de sólidos voláteis</b>	(ASTM) D 5832-98	$V (\%) = (A - B)/P \times 100$
<b>Teor de cinzas e carbono fixo</b>	Calculado por diferença	$C (\%) = 100 - (\% U + \% V)$

Legenda: A = peso do cadinho (g) + peso da amostra (g); B = peso do cadinho (g) + amostra após aquecimento (g); P = peso da amostra (g); U = Umidade; V = Material volátil; C = Teor de cinzas.

## 2.2.5 TESTE DE PH DAS FRAÇÕES SÓLIDAS (ASTM D3838-80)

Foram pesadas de 2,000g FS e foram transferidas para erlenmeyers contendo aproximadamente 110 ml de água destilada quente, que foram posteriormente a ebulição por 900s. Posteriormente as amostras foram filtradas e resfriadas a 50°C a determinação do pH com um phgâmetro da marca Quimis.

**Figura 6:** Phmetro



## 2.2.6 PODER CALORÍFICO DA FRAÇÃO SÓLIDA

O poder calorífico de um combustível é a quantidade de calor que ele pode liberar por unidade de peso ou volume. Ele é dado em calorias, que é a quantidade de calor capaz de elevar 1

g de água pura de 14,5 °C para 15,5 °C (VIEIRA, 2004). O poder calorífico superior das frações sólidas foi determinado utilizando o calorímetro da marca IKA, modelo C200.

**Figura 7.** Bomba calorimétrica.



## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 ANÁLISES IMEDIATAS LODO DE ESGOTO

A caracterização físico-química do lodo de esgoto doméstico é essencial para o estudo da rota tecnológica de reaproveitamento de resíduos, os resultados da análise imediata do lodo de esgoto encontram-se na Tabela 5, nela, pode-se observar que a amostra de lodo apresentou alta quantidade de sólidos voláteis 62,16% e cinzas 30,01% e baixos teores de umidade 5,03% e carbono fixo 2,8%.

**Tabela 3.** Teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo do lodo de esgoto doméstico.

Análise	% (m/m)
Umidade	5,03
Voláteis	62,16
Cinzas	30,01
Carbono fixo	2,8

A determinação do teor de umidade é relevante na avaliação do consumo energético do processo de pirólise de lodo, quanto maior a concentração de umidade na biomassa maior será o gasto energético em processos térmicos, implicando em um aumento no custo total do processo e diminuição do poder calorífico superior (VIEIRA et al., 2012; COLEN, 2011).

No lodo em estudo, o teor de umidade médio foi de 5,03%, em comparação com dados da literatura, esse valor está abaixo dos valores encontrado por alguns pesquisadores, isso ocorre em função de fatores como condições climáticas, sazonalidade, coleta e processamento do material, metodologia utilizada, que interferem no teor de umidade.

O teor de sólidos voláteis de 62,16% na amostra indica a carga orgânica presente no lodo de esgoto, valor próximo aos encontrados na literatura 60,7% e 58,8% (INGUANZO, et al., 2002; ALEXANDRE, 2013;). Um alto teor de material volátil em lodos usados em processos de pirólise se mostra interessante por proporcionar a obtenção de um alto rendimento em bio-óleo, sendo que as substâncias orgânicas constituintes da fração de material volátil sofrem desorção do lodo na primeira etapa da pirólise, e posteriormente sofrem craqueamento e rearranjo químico, formando novos compostos químicos que constituirão o bio-óleo ao serem condensados (FONTES et al., 2009; VIEIRA, 2004).

Fonts et. al., (2009), afirma que o teor de cinzas é uma variável de grande importância nos estudos de pirólise de lodo de esgoto, em que à medida que o teor de cinzas do lodo de esgoto aumenta, o rendimento da fração sólida diminui em detrimento do aumento no rendimento da fração gasosa. O teor de cinzas de 30,01% deve-se à presença de substâncias inorgânicas no lodo de esgoto, como óxidos metálicos nos lodos. Seu conhecimento é relevante no estudo de pirólise de lodo de esgoto por relacionar-se ao rendimento dos produtos. Como material residual em processos de pirólise poderá ser aplicado na construção civil (ALEXANDRE, 2013; COLEN 2011).

A amostra de lodo do presente trabalho contém uma pequena concentração do teor de carbono fixo com 2,8% é bem menor do encontrado por Sánchez et al. (2009) (8,4%).

### 2.3.2 RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA PIRÓLISE CONVENCIONAL E TERMOCATALÍTICA DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO

Os rendimentos obtidos a partir do planejamento estatístico foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações, investigando os parâmetros que influenciam os rendimentos dos produtos obtidos pelo processo termocatalítico do lodo de esgoto. Os rendimentos das frações bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa são apresentadas pela Tabela 6.

**Tabela 4.** Resultados para os produtos obtidos no processo de pirólise convencional e termocatalítica de lodo de esgoto

Frações	Rendimento (% m/m)	
	0% CaO	5% CaO
Bio-óleo	15,51	15,34
Aquosa	15,11	13,69
Sólida	59,49	57,24
Gasosa*	11,95	13,72

\* Cálculo de rendimento da fração gasosa realizado por diferença

Como pode ser visualizado nos resultados obtidos a fração que apresenta maior rendimento seja na pirólise convencional ou termocatalítica de lodo de esgoto é a fração sólida resultados semelhantes a estes foram encontrados em outros estudos com o de Alexandre, (2013), que obteve rendimento de fração sólida de 52%.

A diferença entre os rendimentos médios obtidas na pirólise de lodo sem e com adição de catalisador para produção das frações de bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa são mostradas a partir da análise estatística de variância a um nível de 95% de confiança. Na tabela 7.

**Tabela 5:** ANOVA para produção de bio-óleo, fração aquosa, fração sólida e fração gasosa a partir da pirólise de lodo de esgoto

Fonte de variação	GL	QM Bio óleo	QM fração aquosa	QM Fração sólida	QM fração Gasosa
FS	1	4,693135	3,013951	7,622489	4,693135
Erro	4	0,751251	0,458989	1,766384	0,751251
Total	5				

Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA, foi realizado o teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F, descrito como  $F_{\text{calculado}}$ , deve ser maior que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (NETO et al., 2007; RODRIGUES; LEMMA, 2009).

Comparando o valor de  $F_{\text{calculado}}$  das frações com o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , pode-se verificar que não houve diferença significativa entre médias para a produção de frações de bio-óleo, aquosa, sólida e gasosa por pirólise de lodo de esgoto com a adição de catalisador e sem a presença de catalisador.

O maior rendimento de fração sólida foi de (59,49%) obtido na amostra de fração sólida da pirólise convencional. Este valor foi superior ao encontrado por Correia (2013) (11,80%), Mafra (2012) (58,17%), Silva (2012) (58,4%) utilizando lodo de esgoto anaeróbio. Bedyk et al. (2009) avaliou a adição de CaO em processo de pirólise de lodo de esgoto e constatou uma maior conversão de material carbonáceo em fração gasosa.

O processo termocatalítico é realizado da mesma forma que as pirólises sem adição de catalisador, estando baseada apenas no acréscimo ao processo alguma substância, como óxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, ou zeólitas como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou Y- ZSM-5, que possam agir como catalisador (PARK, et al., 2010). No entanto, estudos que aplicam os catalisadores para reduzir o tempo ou a temperatura de pirólise são raramente encontrados na literatura.

O efeito catalítico não foi observado no presente trabalho no rendimento das frações, no entanto, estudos verificaram a influência na obtenção de uma maior proporção de compostos aromáticos mais leves no bio-óleo com adição de óxidos como catalisadores (DOMÍNGUEZ et al., 2003; DIEZ et al., 1999 apud MAFRA et al. 2011; BRIDGWATER, 2012).

As reações secundárias favorecidas pelo efeito catalítico do CaO, podem contribuir para a formação de compostos aromáticos como mais de um anel, como por exemplo, o bifenil e o naftaleno (ALEXANDRE, 2013). Podendo tal efeito também ser sido responsável pela formação de esteróides. O uso de CaO em processos pirolíticos de lodo tem como vantagem o fato de promover a desulfurização do bio-óleo, através da formação do CaO que passa a compor a fração sólida (HLAVSOVÁ et al., 2014).

### 2.3.3 ANÁLISE IMEDIATA DAS FRAÇÕES SÓLIDAS

As amostras de frações sólidas obtidas foram caracterizadas do ponto de vista físico-químico, a fim de avaliar de forma comparativa a influência das variáveis de processo nas modificações físico-químicas nas frações sólidas. Na tabela 11 abaixo se encontra os valores obtidos nas análises de umidade cinzas, sólidos voláteis e carbono fixo das frações sólidas obtidas.

**Tabela 6:** Teor de umidade, sólidos voláteis e cinza e carbono fixo, do lodo de esgoto doméstico

Tratamentos		Análise imediata % m/m		
		Umidade (%)	Sólidos voláteis (%)	Cinzas%+carbono fixo
1	FS	2,15	40,21	57,63
2	FSCaO	2,18	36,5	61,30

<b>3</b>	<b>FSA</b>	2,21	37,13	60,66
<b>4</b>	<b>FSACaO</b>	2,23	34,45	63,31

Legenda: FS: fração sólida; FSCaO: Fração sólida com CaO; FSA: fração sólida ativada; FSACaO Fração sólida com CaO ativada.

Afim de verificar se houve diferença estatística entre os tratamentos, os resultados foram submetidos a análise de variância com 5% de significância.

**Tabela 12:** Análise de variância para o teor de umidade, sólidos voláteis e cinza e carbono fixo, do lodo de esgoto doméstico

Fonte de variação	GL	QM Umidade	QM Voláteis	QM Cinzas
<b>Frações sólidas</b>	3	0,00367	17,06166	16,82485
<b>Erro</b>	8	0,00070	0,00482	0,00622
<b>Total</b>	11			

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < .01$ )

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $.01 \leq p < .05$ )

A análise de variância apresentou efeito significativo para as análises realizadas. Sendo significativa indica que os efeitos por si não explicam toda a variação encontrada, assim, foi realizado o teste de Tukey.

**Tabela 7:** Teste de Tukey para as médias de umidade, voláteis e cinzas

Tratamento	Umidade	Voláteis	Cinzas
<b>Fração Sólida</b>	2,15 b	40,21667 a	57,60 d
<b>Fração Sólida CaO 5%</b>	2,18 ab	36,51333 c	61,30 b
<b>Fração Sólida ativada</b>	2,21ab	37,13000 b	60,66 c
<b>Fração Sólida Ativada CaO 5%</b>	2,23 <sup>a</sup>	34,45333 d	63,31 a

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Para a fração sólida ativada cujo potencial adsorptivo está sendo testada neste trabalho, a presença de umidade poderá afetar a eficiência da adsorção devido ao fato de que uma parcela dos poros que estariam disponíveis para o fenômeno de adsorção está preenchida com moléculas de água (ROMBALDO, 2008).

As médias entre os tratamentos foram próximas, no entanto os tratamentos 1 e 4 diferiram estatisticamente haja vista que apesar de serem da mesma matéria prima foram submetidas a processos diferentes o que influenciou significativamente a umidade final. Como pode ser visualizado na tabela 13 a. Os tratamentos FS 03 e FS 04, foram encontradas

as maiores médias de umidade, haja vista ambos foram submetidos a ativação física com vapor de água sendo os dois estatisticamente iguais.

O lodo de esgoto utilizado no processo, possui elevado teor de sólidos voláteis.(63%). Naturalmente a quantidade de sólidos voláteis na fração sólida obtida é menor pois a FS é formada a partir de um subproduto da pirólise, sendo que parte das substâncias orgânicas voláteis presentes no lodo de esgoto sofreram, na pirólise a ativação, craqueamento e rearranjo químico, e ao serem condensadas, formando novos compostos.

Para o sólido ativado, existe uma correlação importante entre os voláteis e a formação de poros, haja vista que quando o sólido é submetido ao aumento de temperatura à degradação de parte da matéria orgânica, é acompanhada por uma intensa geração de voláteis que provocam a expansão do sólido, com conseqüente redução da densidade e o estabelecimento de sua estrutura porosa (CARVALHO, 2012). A análise de variância apresentou efeito significativo para voláteis em todas as médias estudadas.(tabela 14) Sendo significativa indica que os efeitos por si não explicam toda a variação encontrada, assim, foi realizado o teste de Tukey. (tabela 15).

A observação dos teores médios de matéria volátil dos carvões indica que eles foram mais influenciados pela temperatura ativação e pela presença do catalizador CaO a 5%. Pois o tratamento que não foi submetido a ativação e isento de catalizador foi o que obteve maior teor de sólidos voláteis.

De acordo com Andrade (2004), quanto maior a temperatura em que um sólido for submetido menor será o percentual de matéria volátil. Tramontin, (2011), afirma que a elevação de temperatura provoca expansão dos gases, expulsando-os do interior do carvão, o que vem determinar um menor teor de voláteis no produto final.

O teor de materiais voláteis pode afetar a estrutura do carvão vegetal, pois a porosidade, o diâmetro médio dos poros, a densidade e outras características físicas do carvão podem ser alterados pela eliminação dos voláteis (OLIVEIRA, 2003; OLIVEIRA et al., 2006)

A determinação do teor de cinzas tem como objetivo quantificar a porcentagem em massa de matéria inorgânica presente na amostra. Neste trabalho, o teor de cinzas foi calculado por diferença ou seja o teor de carbono fixo esta incluso no percentual de cinzas. Tramontim, (2011), afirma que quanto maior for temperatura de tratamento maior o teor de cinzas. Esta afirmação corrobora com os resultados encontrados neste trabalho. O catalizador adicionado por se tratar de um composto inorgânico também influenciou o percentual de cinzas nas amostras.

De acordo com Pedroza, (2011), quando o lodo de esgoto é submetido à elevação de temperatura na pirólise, ocorre a redução de seu volume devido à volatilização da matéria orgânica e uma concentração da fração inorgânica, como exemplo, os metais, permaneceram na fração sólida, devido ao elevado ponto de fusão.

A análise de variância na tabela 15 apresentou efeito significativo para cinzas em todas as médias estudadas. Sendo significativa, indica que os efeitos por si não explicam toda a variação encontrada, assim, foi realizado o teste de Tukey (tabela 17).

Como pode ser visualizado na tabela a cima, todos os tratamentos diferiram entre si, os tratamentos que foram submetidos a maiores temperaturas e adicionados de catalizador apresentaram maior percentual material inorgânico. Para Silva, (2009), o alto teor de cinzas poderá estar associado à concentração de metais na amostra, que em alguns casos poderá apresentar-se desvantajosa, uma vez que os metais podem catalisar outras reações competindo assim com a adsorção.

No entanto, o alto percentual de cinzas poderá estar associado à presença de silicatos, que neste caso pode favorecer a propriedade de adsorção do sólido ativado, já que a sílica é um composto com estruturas porosas e características adsorventes (FAN et al., 2003). De acordo com Colen,(2011) A sílica e o sulfato são usados como desumidificantes em embalagens de artigos e em ambientes que requerem proteção a contra a umidade.

No trabalho desenvolvido por Colen, (2011), através de análise realizada em FTIR, verificou que a intensidade da sílica no lodo de esgoto da ETE Vila União é aproximadamente seis vezes maior que a do ferro, sendo os silicatos um dos principais grupos presentes no lodo de esgoto em estudo. Logo é possível perceber que poderá existir uma alta concentração de silicatos no sólido ativado em estudo. Fangmeier, (2012), em estudo com comparativo entre adsorção com carvão ativado e sílica concluiu que para amostras contendo corantes, o uso do carvão ativado foi mais eficiente e para amostras contendo metais, o uso da sílica foi mais adequado.

### 2.3.4 PH DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NA PIRÓLISE CONVENCIONAL E TERMOCATALÍTICA

Neste trabalho o pH foi determinado pela concentração de íons de Hidrogênio (H<sup>+</sup>) presente no lodo de esgoto aeróbio. Quanto menor o pH de uma substância, maior a concentração de íons H<sup>+</sup> e menor a concentração de íons OH<sup>-</sup>. Os resultados obtidos estão na tabela 18.

**Tabela 8:** A diferença entre os pHs obtidos nas amostras de fração sólida de pirólise de lodo sem e com adição de catalisador para produção de adsorventes.

<b>FRAÇÃO SÓLIDA</b>	<b>MÉDIA DE pH</b>
<b>Fração sólida não ativada</b>	5,75
<b>Fração sólida com 5% CaO</b>	6,56
<b>Fração sólida ativada</b>	8.18
<b>Fração solida ativado com 5% CaO</b>	8,32

Como pôde ser observado o pH das amostras variou entre 5,65 – 8,32. Os resultados obtidos neste trabalho corroboram com os encontrados na literatura. Onde de acordo com Bansal; Goyal., (2005), adsorventes carbonáceos apresentam características ácido – base, que são resultantes da oxidação da superfície do material de origem, além de dependerem do histórico de carbonização, como por exemplo, da temperatura que foi empregada na produção e a forma de ativação escolhida (química ou física).

Observa-se que a adição do óxido de cálcio e a ativação física com vapor de água influenciou o pH das amostras haja vista que a amostras que contém o catalizador demonstrou queda no pH. O óxido de cálcio é um sólido branco. É pouco solúvel em água à temperatura ambiente e gera soluções com alta alcalinidade, de pH em torno de 12,8 (SIPAUBÁ, 2006).

Observa-se também que a ativação física com vapor de água influenciou esta característica. De acordo com Alexandre, (2013), o lodo de esgoto apresenta grande quantidade de material inorgânico em forma de óxidos os quais após o processo de pirólise ficam aderidos na fração óxidos os quais na presença de água geram hidróxidos capazes de reduzir o pH. Em geral o pH de carvões ativados estão associados à presença de grupos óxidos e cinzas (SILVA, 2009). Os resultados foram submetidos análise de variância afim de verificar se há diferença significativa entre os tratamentos como pode ser visualizado na tabela x.

**Tabela 9:** Tabela da ANOVA para o teste de pH

Fonte da variação	GL	SQ	MQ	F
<b>Tratamento</b>	3	9,49570	3,16523	297,9043137
<b>Resíduo</b>	4	0,04250	0,01062	
<b>Total</b>	7	9,53820		

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < .01$ )

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $.01 \leq p < .05$ )

Dursun ; Kalayci, (2013) estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de fenol sobre *Luffa cylindrica* fibras e observaram que a adsorção é favorecida em pH's menores que ( $pH < 7$ ) pois a superfície deste adsorvente é básica, e em altos valores de pHs ocorrem a dissociação do fenol ( $pH < 8$ ), logo a adsorção é prejudicada. Já Laszlo; Podkoscielny; Dabrowski, (2009), estudaram a adsorção de fenol sobre carvões ativos de diferentes características superficiais, ácidas e básicas ativadas fisicamente. Os autores verificaram que, carvões com características básicas adsorvem mais moléculas de fenol.

Em geral, para cada substância, deve-se observar o pH, sendo que se o que se deseja adsorver for ácido, é bom que o pH do sólido ativado seja também ácido, e vice-versa. Esta relação está associada a energia de atração e repulsão (CARVALHO, 2012)

Dependendo da superfície do adsorvente carbonoso, ou seja, se esta é básica ou ácida, podem-se determinar algumas características dos adsorventes como suas propriedades adsorptivas e também suas reações de decomposição.

### 2.3.5 PODER CALORÍFICO DOS PRODUTOS OBTIDOS

A energia liberada num processo de combustão normalmente é quantificada pelo poder calorífico de um combustível, definido como a quantidade de calor desprendido pela combustão completa de uma unidade de volume ou massa do combustível (COLEN, 2011). Na tabela abaixo se encontra os valores obtidos de poder calorífico para as amostras de fração sólida.

**Tabela 10:** Média Poder calorífico das frações sólidas

Fração sólida	Poder calorífico
<b>Fração sólida não ativada</b>	10,65 MJ/KG
<b>Fração sólida com 5% CaO</b>	9,62MJ/KG
<b>Fração sólida ativada</b>	10,18 MJ/KG
<b>Fração sólida ativada CaO</b>	9,14 MJ/KG

Do ponto de vista de conversão de biomassa em energia e biocombustíveis, o poder calorífico é uma propriedade muito importante, pois ele representa a quantidade de energia que esse material pode liberar ao ser submetido ao processo de queima. O poder calorífico pode ser afetado pelo tipo da amostra, composição química como a umidade e o teor de cinzas e se a matéria orgânica foi ou não digerida (SILVA, 2012; VIEIRA, 2004). O maior valor encontrado para o poder calorífico foi de 10,65 MJ/KG, no entanto este valor não difere estatisticamente dos demais como pode ser visto na tabela 21.

**Tabela 11.** ANOVA para poder calorífico da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto.

Fonte da variação	GL	SQ	MQ	F
<b>Tratamento</b>	3	4,40965	1,469883333	8,955877
<b>Resíduo</b>	4	0,6565	0,164125	
<b>Total</b>	7	5,0661		

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < .01$ )

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $.01 \leq p < .05$ )

Comparando o valor de  $F_{\text{calculado}}$  das frações com o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , pode-se verificar que não houve diferença significativa entre médias de poder calorífico entre os diferentes tratamentos.

As frações sólidas obtidas a partir da aplicação da pirólise em lodo de esgoto podem ser usadas tanto na geração energia quanto no processo de adsorção onde depois do processo de adsorção estas podem vir a ter o seu poder calorífico aumentado haja vista que moléculas orgânicas serão fixadas no material adsorvente.

## 2.4 CONCLUSÃO

As características físico-químicas do lodo de esgoto em estudo mostraram que ele apresentou alto teor de sólidos voláteis (62,16%) e cinzas (30,01%) e baixos teores de umidade na amostra seca (5,03%). A baixa umidade é desejável na biomassa para aplicação em processo de pirólise. Já os altos teores de cinzas se devem a compostos inorgânicos oriundos da geração do esgoto.

Quanto aos rendimentos dos produtos da pirólise não houve diferença significativa entre os rendimentos da pirólise convencional e a termocatalítica. No entanto, em ambas o produto de maior rendimento foi a fração sólida. A análise do pH mostrou que existe diferença de potencial hidrogeniônico entre as amostras no entanto esta diferença não é significativa. Nas análises imediatas da fração sólida ficou evidente que o processo de ativação junto a adição do catalizador CaO influenciou o percentuais de umidade sólidos voláteis e cinzas. O poder calorífico superior das frações sólidas foram, para a FS foi de 10,77 MJ/kg FSCaO 9,36 MJ/kg FSA 10,67 MJ/kg FSACaO 9,135 MJ/kg se mostrou dentro das faixas encontradas por outros autores e aponta para utilização do resíduo como precursor na produção de biocombustíveis.

## 2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAFIOLT, Evita et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, Crete, Greece, v. 101, p.72-78, maio 2013.

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.

- ALEXANDRE, G. P.; CORREIA, L. A. R.; CAMPOS, C. E. A.; VIEIRA, G. E. G. Rendimento dos produtos da pirólise de lodo de esgoto produzido em Palmas-Tocantins em diferentes temperaturas. In: **I Simpósio Nacional de Agroenergia. II Seminário de Agroenergia da UFT**. Palmas, 2012.
- ANDRADE, Azarias Machado de et al. PIRÓLISE DE RESÍDUOS DO COCO-DA-BAÍÁ (Cocos nucifera Linn) E ANÁLISE DO CARVÃO VEGETAL. **R. Árvore**, Visoça Mg, v. 5, n. 5, p.707-714, 10 ago. 2004. Semanal.
- BANSAL, Roop.C; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. Batata **EMBRAPA**.
- BEDYK, T.; NOWICKI, L.; STOLAREK, P.; LEDAKOWICZ, S. Effect of CaO and Dolomite Additive on the Thermal Decomposition of Sewage Sludge in an Inert Atmosphere. **Journal of Residuals Science & Technology**, v. 6, n. 1, 2009.
- BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência e Engenharia**. v. 17, p. 27 – 32, 2008.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass And Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.
- BRIDGWATER. A. V. Biomass pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 31. p. 7 – 18, 2007.
- CARVALHO, M. B. **Avaliação do processo de ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto digerido doméstico**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em pr**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2011.
- CORREIA, L. A. R. **Estudo do processo de pirólise para o aproveitamento sustentável de lodo digerido doméstico**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2013.
- DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; INGUANZO, M.; BERNAD, P.L.; PIS, J.J. Gaschromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. **Journal of Chromatography A**, v. 1012, p. 193–206, 2003.
- DURSUN, Arzu Y.; KALAYCI, Ç. Seda. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. **Journal Of Hazardous Materials**, Elazig, Turkey, v. 123, n. 1-3, p.151-157, ago. 2005
- FAN, Xiaodan; ZHANG, Xiangkai. Adsorption properties of activated carbon from sewage sludge to alkaline-black. **Materials Letters**, [s.l.], v. 62, n. 10-11, p.1704-1706, abr. 2008. Elsevier

FAN, Yi; FENG, Yu-qi; DA, Shi-lu. On-line selective solid-phase extraction of 4-nitrophenol with  $\beta$ -cyclodextrin bonded silica. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 484, n. 2, p.145-153, maio 2003. Elsevier

FANGMEIER, Michele; HOEHNE, Lucélia. AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E DE SÍLICA COMO ADSORVENTES PARA AMOSTRAS COM CORANTES E COM SÓDIO. **Revista Destaques Acadêmicos**, Porto Alegre Rs, v. 4, n. 4, p.41-50, 2012.

FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4121 - 4128, 2009.

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

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

FONTES, I.; KUOPPALA, E.; OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4121–4128, 2009.

HLAVSOVÁ, Adéla et al. The effects of varying CaO content and rehydration treatment on the composition, yield, and evolution of gaseous products from the pyrolysis of sewage sludge. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, Czech Republic, v. 108, p.160-169, jul. 2014.

INGUANZO, M., MENÉNDEZ, J.A., FUENTE, E, PIS, J.J., Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO<sub>2</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volumes 58-59, 1 April 2001, Pages 943-954.

INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; BLANCO, C. G.; PIS, J. J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, n.1, p. 209-222, 2002.

LÁSZLÓ, K.; PODKOSCIELNY, P.; DABROWSKI, A.. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, Lublin, v. 252, n. 16, p.5752-5762, jun. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.07.027.

MAFRA, E. R. M. L; VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F. Caracterização química por cg/em de bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo digerido anaeróbio adicionado de óxido de cálcio. 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. **Anais**. Florianópolis, 2011.

MAFRA, W. A. **Caracterização química por CG/EM do bio-óleo obtido a partir da pirólise de lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico**. 2012. 158 f. Monografia (Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2012.

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Campinas, Ed. UNICAMP, p. 480, 2007.

OLIVEIRA, E.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; DELLA LUCIA, R. M.; LADEIRA, A. M. M.; CARNEIRO, A. C. O. Estrutura anatômica da madeira e qualidade do carvão de *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. *Revista Árvore*, Viçosa, v.30, n.2, p. 311-318, 2006.

PARKER, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1409–1416, 2008.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e bio-gás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F. de; PICKLER, A.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – Uma revisão. *Revista Liberato*. Novo Hamburgo, v. 11, n. 16, p. 89 -188, 2010.

RATULLAH, M.; SULAIMAM, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. **Adsoption of methylene blue on low-cost adsorbents: a Review**. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, n.1-3, p. 70-80 maio 2010

RODRIGUES, M. I., LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas-SP: Ed. Cárita, 2009. p. 358.

ROMBALDO, Carla Fabiana Scatolim. **Síntese de carvão ativado e óleo combustível a partir da borracha de pneu usado**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Processos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008. Cap. 1

SANCHEZ, M. E.; MENÉDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 933-940, 2009.

SILVA, J. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. 2009. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2009.

SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2012.

SIPAÚBA-TAVARES, Lúcia Helena; CELESTE, Cíntia Costa; BRAGA, Francisco Manoel de Souza. EFEITO DO ÓXIDO DE CÁLCIO SOBRE VARIÁVEIS LIMNOLÓGICAS EM VIVEIROS DE CRIAÇÃO DE *Piaractus mesopotamicus* (PACU) E *Colossoma macropomum* (TAMBAQUI). *B. Inst. Pesca*, São Paula, v. 2, n. 32, p.191-198, 25 jul. 2006.

TINGYU, Z.; SHOUYU, Z.; JIEJIE, H.; YANG, W. Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed. *Fuel Processing Technology*. v. 64, p. 271–284, 2000.

TRAMONTIN, Deise P. et al. ADSORÇÃO DO CORANTE BÁSICO (AZUL DE METILENO) POR CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE FINOS DE CARVÃO. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 3., 2011, Gramado. **Online**. Gramado: Rede Carvão, 2011. v. 1, p. 1 - 7.

VIEIRA, G. E. G.. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica**. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Departamento de Química Orgânica. Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2004.

VIEIRA, G. E. G.; ALEXANDRE, G. P.; CORREIA, L. A. R.; CAMPOS, C. E. A. Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbio – Aplicação na geração de energia alternativa na cidade de Palmas-TO. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais**. Florianópolis, 2012.

## **CAPÍTULO IV**

# TESTE DE ADSORÇÃO COM AZUL DE METILENO E NITRATO DE SÓDIO EM FRAÇÃO SÓLIDA DE PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO

Juliana Santos Moura<sup>1</sup>

Gláucia Eliza Gama Vieira<sup>2</sup>

## RESUMO

O azul de metileno é um corante empregado em várias indústrias que se for lançados nos corpos hídricos sem tratamento pode vir a causar inúmeros distúrbios ambientais e danos a saúde humana. O nitrato é um composto inorgânico solúvel em água e que causa diversos problemas ecológicos. Neste contexto o objetivo deste artigo consiste em investigar a capacidade de adsorção das frações sólidas obtidas no processo de pirólise convencional e termocatalítica com CaO 5% (m/m) submetidas a ativação física, em meio aquoso com azul de metileno de nitrato de sódio. Nos testes realizados com o azul de metileno, foi conseguido índices de remoção de 99,96%(m/m) com a fração sólida oriunda da pirólise termocatalítica ativada e 88,74%(m/m) com a fração sólida da pirólise convencional seguida de ativação física o menor índice de remoção foi para a fração sólida não submetida a ativação física e isenta CaO 5% (m/m) que foi de 23,93%(m/m). Nos testes de adsorção realizados com o nitrato de sódio foram obtidos índices de remoção de 60%(m/m) tanto para a fração sólida da pirólise termocatalítica quanto para a fração sólida da pirólise convencional o menor índice de remoção foi para a fração sólida oriunda a pirólise convencional que sofreu ativação esta amostra obteve índice de remoção de 20%(m/m).

**Palavras Chave:** Catalizador , efluente, remoção.

## ABSTRACT

Methylene blue is a dye used in various industries that if released into water bodies without treatment may ultimately cause numerous environmental disturbances and damage human health. Nitrate is an inorganic compound soluble in water and causes various environmental problems. In this context the aim of this paper is to investigate the adsorption capacity of the solid fractions obtained in the conventional pyrolysis process and termocatalítica CaO with 5% (m / m) subjected to physical activation in aqueous medium with sodium nitrate methylene blue. In tests conducted with methylene blue, it was achieved indices removal 99.96% (w / w) with the solid fraction coming from the pyrolysis and activated termocatalítica 88.74% (w / w) with the pyrolysis of conventional solid fraction followed by activation of the physical removal rate was lower for the solid fraction is not subject to physical activation and free CaO 5% (w / w) which was 23.93% (m / m). In adsorption tests performed with the sodium nitrate removal rates were obtained 60% (w / w) for both the solid fraction of the pyrolysis termocatalítica as for conventional solid fraction of the pyrolysis removal rate was lower for the solid fraction derived Conventional pyrolysis this sample underwent activation obtained in 20% Removal rate (m / m).

**Keywords:** *Catalyst, effluent removal.*

<sup>1</sup> Mestranda em Agroenergia na Universidade Federal do Tocantins (UFT), Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: juliana\_moura@hotmail.com .com

<sup>2</sup> Doutora em Química, professora adjunto e pesquisadora da Universidade Federal do Tocantins (UFT), coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), Palmas-TO. E-mail: glauciaeliza@uft.edu.br

### 3.1 INTRODUÇÃO

Nos efluentes líquidos podem haver a presença de elementos de toxicidade variada, como cátions metais pesados), ânions (nitrato, sulfato, etc.), óleos, sólidos finos e produtos químicos proveniente de processos produtivos (HARO, 2011). Em virtude da crescente preocupação com o meio ambiente, vem-se empregando sistemas de tratamento de águas que buscam a remoção dos contaminantes e posterior descarga do efluente ao ambiente, está tendência ocorre por causa de regulamentações ambientais mais rigorosas e vantagens econômicas, a tendência do tratamento da água vem mudando para uma perspectiva de reuso, recuperação e reciclagem do efluente tratado (PERUZZO, 2003).

A contaminação por corantes no meio ambiente gera problemas de cunho toxicológico e estético (RAFATULLAH, et al., 2010). O azul de metileno é um corante catiônico que pode ser lançado por várias indústrias como as têxteis, de papel, de plástico e exerce influência diretamente na coloração e turbidez da água, se lançado a corpos d'água sem o prévio tratamento, também é prejudicial à saúde humana e de animais, alguns destes malefícios são: dificuldade de respiração, náuseas, vômitos, sudorese profusa. (TSUJI, et al., 2013).

A remoção de corantes dos meios aquáticos, não é um processo simples, pois nos tratamentos químicos e/ou físicos, é corriqueiro os produtos formados serem mais tóxicos, do que os produtos de origem (SILVA, 2009). Conforme a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos, (2009), o aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico; além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água.

Outro poluente que tem gerado diversos problemas é o nitrato  $\text{NO}_3^-$  o qual é um íon inorgânico que está naturalmente no meio ambiente, sendo a forma mais estável do nitrogênio oxidado. É um composto bastante solúvel devido a esta característica, é possivelmente o contaminante das águas subterrâneas mais disseminado no mundo, causando problemas de produção de água potável e distúrbios ambientais (ZANELLA, 2012).

O  $\text{NO}_3^-$  não tem afinidade de adsorver no solo, dessa modo apresenta uma alta potencialidade de migrar para os mananciais subterrâneos (HARO, 2011). De acordo com EPA ,(2011) Ele também não costuma a evaporar, o que propicia a sua permanência na água até ser consumida.

Por ser agente causador de enfermidade á saúde humana e de prejuízos ambientais, o  $\text{NO}_3^-$ , precisa ser controlado pois há padrões de potabilidade definidos pelo legislação ambiental brasileira e internacional(BRASIL,2007). Deste modo, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas alternativas que combinem baixo custo e eficiência no tratamento de águas e efluentes industriais. Neste contexto destacam-se os processos adsorção.

A adsorção se tornou uma operação de uso crescente nos tratamentos de efluentes industriais, sendo considerada um processo adequado para separação alternativo para situações onde efluentes apresentam mais de uma substancia poluente (HARO, 2012).

Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, em razão das perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa (LANG,2009; FORGACS et al., 2004)

Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de novos materiais que apresentem as mesmas características adsorptivas dos carvões ativados. Nos últimos anos, muitos estudos tem sido realizados e documentados a respeito da utilização de resíduos de uma grande variedade de resíduos como adsorventes ou como matéria-prima para sua

obtenção. Jindaroma et al. ,(2007) investigaram a adsorção de corantes em adsorventes obtidos por pirólise de lodo de esgoto. Rio et al.,(2007) estudaram a adsorção de corantes, fenol e metais em lodo pirolisado. O lodo de esgoto é gerado em quantidades cada vez maiores, as quais são dispostas em terra, gerando inúmeros impactos ambientais e econômicos, sua utilização como matéria prima de baixo custo para produção de material adsorvente para tratamentos de efluentes surge como uma opção.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é testar a fração sólida obtida na pirólise de lodo de esgoto convencional e termocatalítica, mediante ativação física, como adsorvente para o corante azul de metileno e para o nitrato de sódio.

### 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

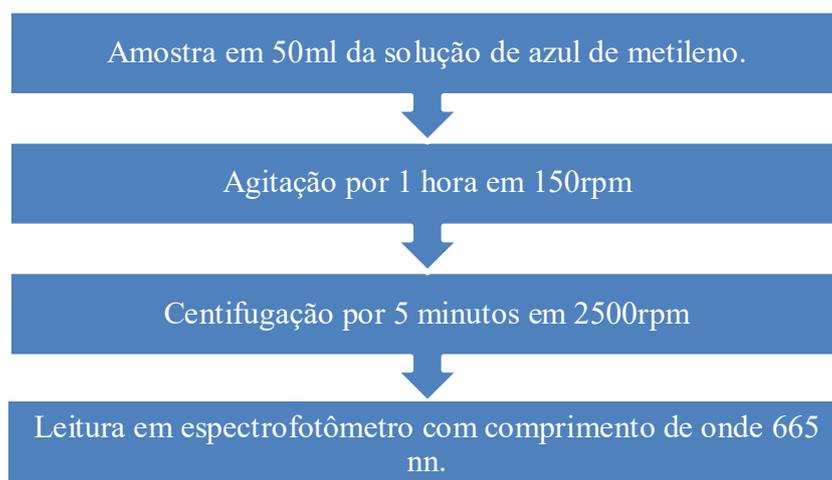
#### 3.2.1 TESTES DE ADSORÇÃO COM AZUL DE METILENO (MÉTODO ASTM D 2652-76)

O Azul de metileno é muito usado como modelo para testar a adsorção de compostos orgânicos em carvão ativo (DINIZ, 2005). Segundo Moreno, (2005), a análise de azul de metileno pode ser utilizada para estimar a mesoporosidade de um adsorvente carbonoso.

Uma vez que este corante é tóxico na natureza, a sua remoção da mesma é um grande problema ambiental (BUKALLAH et al., 2007).

Este teste de adsorção foi realizado em triplicata para todas as frações obtidas: FS(Fração sólida); FSCaO (Fração sólida com CaO a 5%); FSA(fração sólida ativada); FSACaO (Fração sólida com CaO ativada). A metodologia adotada para o teste de azul de metileno pode ser visualizada na figura 1 abaixo.

**Figura 1:** Metodologia aplicada na adsorção de azul de metileno.

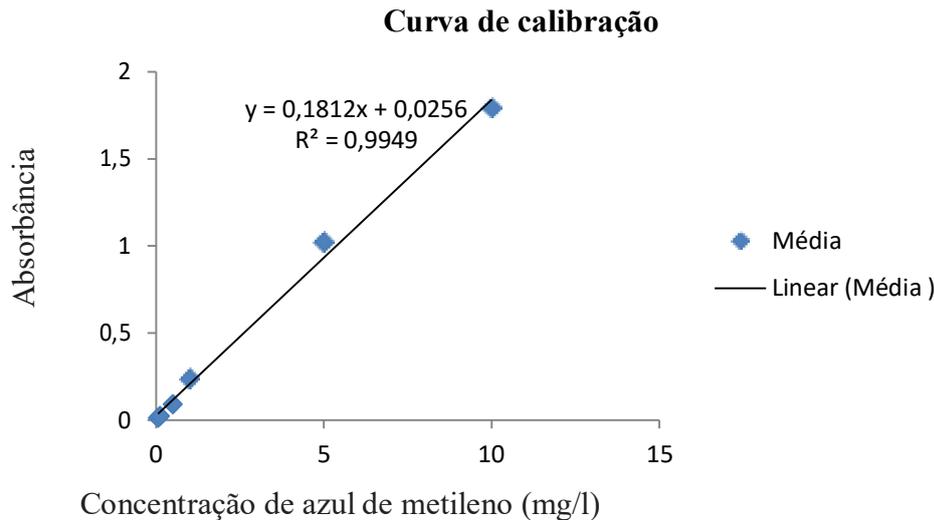


Em um Erlenmeyer de 50 mL, pesou-se 1000mg de amostra de fração sólida. Em seguida adicionou-se a amostra da FS em uma solução de 1mg/L, 5 mg/L e 10mg/L de azul de metileno, em sistema de agitação a temperatura de 25°C por uma hora. Para a quantificação da quantidade adsorvida, a solução de azul de metileno foi encaminhada a um Espectrofotômetro, da marca Biospectro SP -220, antes e depois do teste, sobre luz

visível com comprimento de onda de 665nm. Ao final da agitação as soluções foram levadas a uma centrífuga para separação do sólido e da solução, por 5 min a 2500 rpm.

A adsorção de Azul de Metileno foi calculada a partir da equação da curva de calibração feita pelo software Microsoft Office Excel. Como pode ser visualizado na figura 2.

**Figura 2:** Gráfico da Curva de Calibração para o teste de azul de metileno em espectrofotômetro



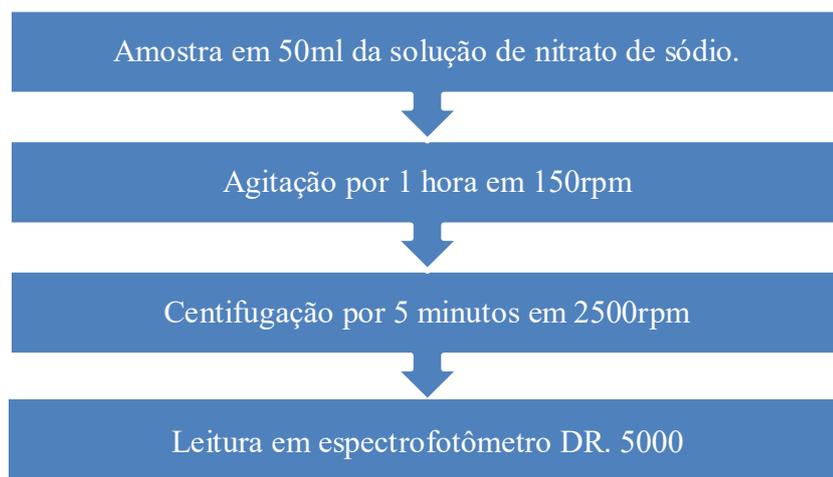
### 3.2.2 TESTE DE ADSORÇÃO COM NITRATO DE SÓDIO ( $\text{NaNO}_3$ )

A adsorção tornou-se uma operação de uso crescente pela indústria por se considerada um processo adequado de purificação de misturas químicas e, principalmente, por ser um meio de separação alternativo para situações onde efluentes apresentam substâncias poluentes (OLIVEIRA, 2006).

É um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido a existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente ( ROMÃO et al., 2003). Para o tratamento de efluentes, a adsorção geralmente ocorre em solução, onde o elemento indesejado de um líquido fica adsorvido na superfície de um sólido. A força motriz que gera a transferência de uma fase para outra é a diferença de concentração entre a superfície do adsorvente e o fluido ( VALENCIA, 2007).

No teste de adsorção com nitrato de sódio foi seguida a metodologia abaixo figura 3.

**Figura 3:** Metodologia aplicada na adsorção de azul de metileno.



Em um Erlenmeyer de 50 ml, pesou-se 1000 mg de amostra. Em seguida adicionou-se a amostra da FSA em uma solução de 15mg/L, 20 mg/L e 25mg/L nitrato de sódio, em sistema de agitação a temperatura de 25°C por uma hora.

Para a avaliação da concentração do nitrato (N - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o método utilizado foi a espectrofotometria, com o equipamento espectrofotômetro DR 5000. foi seguida a metodologia proposta no Standard Methods for the examination of Water and Wastewater (2005).

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 TESTE AZUL DE METILENO

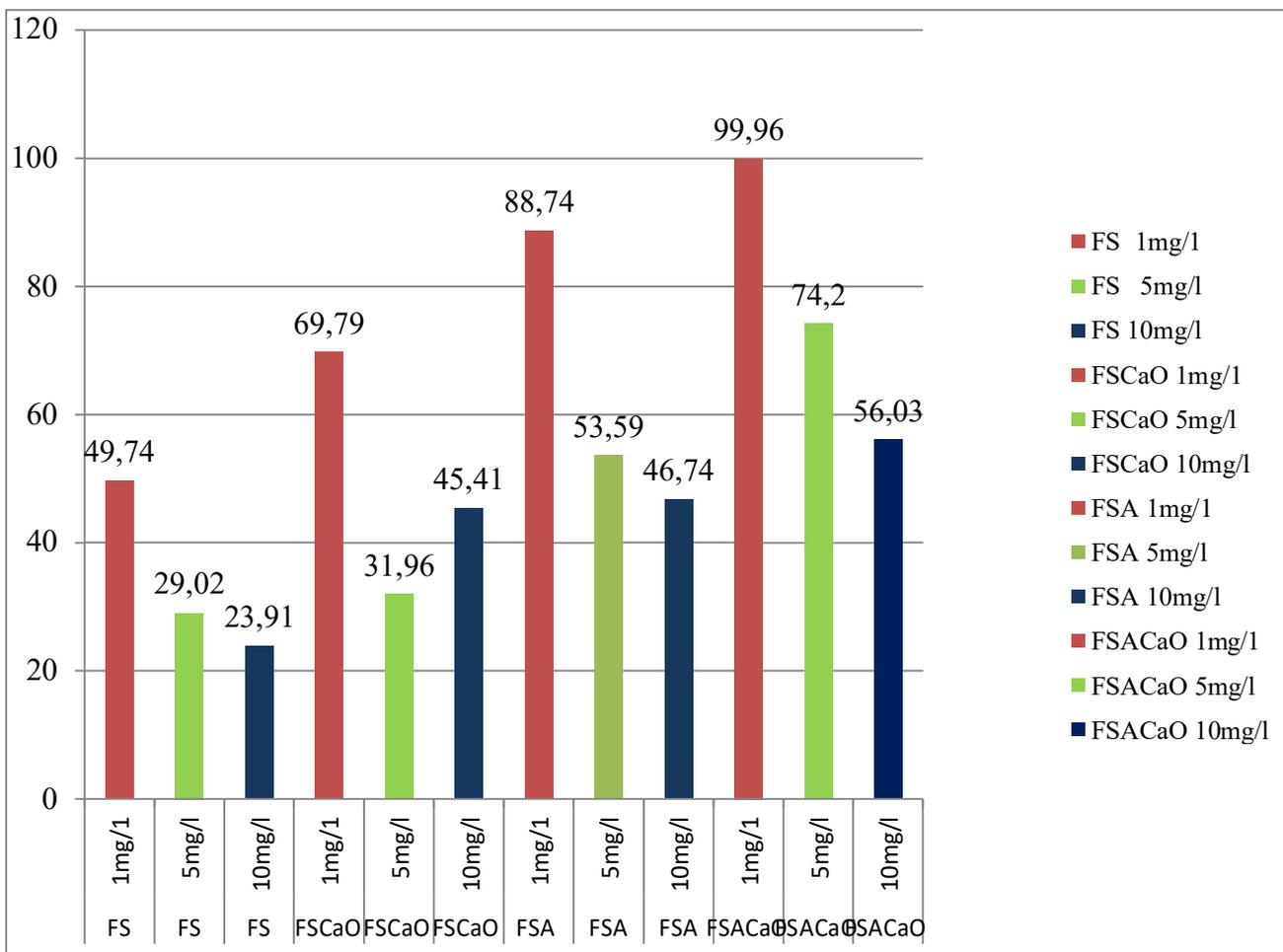
O teste de azul de metileno é definido como a quantidade de azul de metileno descolorida por unidade de massa de carvão ativo ou pela porcentagem do composto adsorvido, em função da absorbância lida no espectrofotômetro.

Na tabela 1 e no gráfico 1 é possível visualizar a quantidade adsorvida em cada tratamento.

**Tabela 1-** Resultados para a adsorção do azul de metileno em mg e percentual, em diferentes concentrações iniciais.

Tratamento	Concentração de azul de metileno	Quantidade adsorvida em mg	Quantidade adsorvida em % (m/m)
FS	1mg/l	0,49	49,74%
FS	5mg/l	1,45	29,02%
FS	10mg/l	2,39	23,91%
FSCaO	1mg/l	0,69	69,79%
FSCaO	5mg/l	1,59	31,96%
FSCaO	10mg/l	4,54	45,41%
FSA	1mg/l	0,88	88,74%
FSA	5mg/l	2,67	53,59%
FSA	10mg/l	4,67	46,74%
FSACaO	1mg/l	0,99	99,96%
FSACaO	5mg/l	3,71	74,20%
FSACaO	10mg/l	5,60	56,03%

**Gráfico 1:** Resultados para a adsorção do azul de metileno em percentual (%) (m/m)



A descoloração por biomassa é resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, e há influência de muitos fatores como: interação corante adsorvente e área superficial do adsorvente (LANG, 2009).

O azul de metileno caracteriza a amostra pela presença de meso e macroporosidade. Logo é possível identificar, com os resultados de azul de metileno, que o sólido apresenta uma característica de mesoporosidade, sendo esta característica uniforme em todas as amostras. Em carvões ativados comerciais estudados por Diniz, (2005), encontrou-se resultados de adsorção de azul de metileno de 99,4%(m/m). O mesmo resultado foi obtido no estudo de Silva, (2009), que encontrou para carvões ativados comerciais 99,5%(m/m) de adsorção. A mesma autora em seu estudo de carvão ativado de casca de arroz por ativação química (NaOH) chegou a remoção de 98,1%(m/m) desse corante.

Neste estudo obtiveram-se resultados bem semelhantes aos citados na literatura para os carvões ativados comerciais, indicando assim, que o lodo de esgoto, poderá ser um precursor de um adsorvente carbonoso de mesoporosidade. É importante ressaltar que, tanto a matéria prima, quanto o método de ativação, contribuem para as propriedades do carvão ativado obtido; neste particular, a ativação física com vapor d'água adotado, e a adição de 5% de CaO resultaram nos maiores índices de remoção FSA 88,74%(m/m) e 99,96%(m/m) para a FSACaO ou seja este processo resultou num adsorvente com alta capacidade de descoloração. Característica própria de sólidos com mesoporosidade, que segundo a literatura, possui características de adsorção de corantes (LIU et al., 2010).

A tabela mostra que há um acréscimo da quantidade adsorvida com um aumento da concentração inicial da solução de azul de metileno, de acordo com Schneider, (2008), quando a concentração inicial é maior, aumenta a diferença entre as concentrações dos compostos entre as fases líquidas e sólida, portanto, aumentado a força motriz a transferência de massa entre as fases.

Além disso, para uma mesma massa de carvão, há uma quantidade maior de moléculas disponíveis inicialmente, logo, a tendência, é que uma quantidade maior de moléculas seja adsorvida. DENG et al., (2011) explicam que a difusão das moléculas do corante até a superfície do material adsorvente é afetada pela concentração da solução. O aumento da concentração da solução acelera essa difusão devido ao aumento da força motriz do gradiente de concentração.

Observa-se também que a medida que a concentração da solução vai aumentando o percentual de adsorção diminui de acordo com Vieira(2009) Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos poros.

A diferença entre as adsorções obtidas no teste de azul de metileno são mostradas a partir da análise estatística de variância a um nível de 95% de confiança. Como poder ser visto nas tabelas 2,3,4,5,6 e 7.

**Tabela 2:** Análise de variância adsorção de azul de metileno nas concentrações 1mg/l 5mg/l 10mg/l em frações sólidas de pirólise de lodo de esgoto.

<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>
<b>Frações sólidas (F1)</b>	3	0,14303	0,04768	181,7862**
<b>Concen. azul de metileno (F2)</b>	2	0,10811	0,05405	206,1106**
<b>Int. F1x F2</b>	6	0,01592	0,00265	10,1179**
<b>Tratamentos</b>	11	0,26706	0,02428	92.5715**
<b>Resíduo</b>	24	0,00629	0,00026	
<b>Total</b>	35	0,27335		

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < .01$ )

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $.01 \leq p < .05$ )

ns não significativo ( $p \geq .05$ )

**Tabela 3:** Teste de tukey para medias de interação para adsorção.

<b>Frações sólidas</b>	<b>Concentrações de azul de metileno</b>		
	1mg/l	5mg/l	10mg/l
<b>FS</b>	49,7424 c A	29,0213 c B	23,9109 cB
<b>FSCaO</b>	69.7939 b A	31,9646 c C	45,4157 bB
<b>FSA</b>	88,7417 a A	53,5982 b B	46,7402 bB
<b>FSACaO</b>	99,9632 a A	74,2016 a B	56,0301 aC

Classific.c/letras minúsculas colunas Classific.c/letras maiúsculas para linhas

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Na ANOVA do teste de azul de metileno é possível verificar que houve diferença estatística entre os tratamentos em diferentes concentrações evidenciando a influência da concentração inicial da solução, no entanto em todas as concentrações independente da concentração inicial os tratamentos 1 e 4 diferiram. Ou seja, resultados indicam que a adição de 5% de CaO seguida de ativação física influenciou na adsorção de azul de metileno sendo possível visualizar na tabela 2 que os tratamentos em que foram adicionados o catalizador obteve uma maior % de adsorção comparado aos seus semelhantes isentos de CaO.

### 3.3.2 ADSORÇÃO EM NITRATO DE SÓDIO

O excesso de íon nitrato em água potável é preocupante por causar em recém-nascidos a síndrome do bebê azul; e em adultos, conforme pesquisas, pode ser responsável por causar câncer de estômago, e aumentar a probabilidade de câncer de mama em mulheres (BAIRD; CANN, 2011).

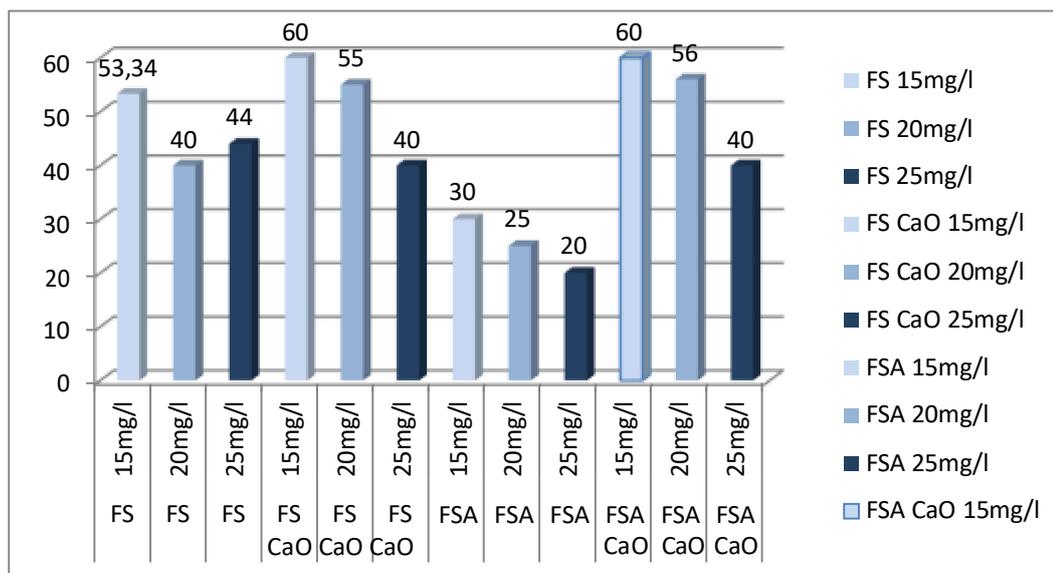
A fim de verificar o efeito da concentração de efluente no tratamento do sólido adsorvente, foram realizados ensaios com fração sólida da pirólise de lodo de esgoto com as concentrações de 15 mg/l 20 mg/ 25 mg/l de nitrato de sódio. Na tabela 1 e gráfico 1º pode ser visualizado os resultados obtidos.

**Tabela 4-** Resultados para a adsorção de nitrato de sódio em mg e percentual, em diferentes concentrações iniciais.

Tratamento	Concentração de nitrato de sódio	Quantidade adsorvida em mg	Quantidade adsorvida em % (m/m)
FS	15mg/l	8	53,34
FS	20mg/l	8	40
FS	25mg/l	11	44
FS CaO	15mg/l	9	60
FS CaO	20mg/l	11	55
FS CaO	25mg/l	10	40
FSA	15mg/l	4,5	30
FSA	20mg/l	5	25
FSA	25mg/l	5	20
FSA CaO	15mg/l	9	60
FSA CaO	20mg/l	11,2	56
FSA CaO	25mg/l	10	40

Na fração sólida FS observa-se que uma maior concentração exerceu maior influência na adsorção haja vista que quando a concentração da solução de nitrato era maior houve um aumento na quantidade adsorvida. Nos tratamentos FSCaO e FSACaO nota-se que ambas tiveram o mesmo comportamento nas duas existe um pico de adsorção no efluente com 20mg/l de nitrato de sódio e havendo um decréscimo na concentração de 25mg/l. Ou seja, a medida em que se aumentou a concentração do nitrato de sódio na solução de tratamento, mais sítios de adsorção foram sendo preenchidos tornando a adsorção do elemento cada vez mais difícil, corroborando com Petruzzelli et al. (1985).

**Gráfico 2:** Efeito das concentrações de nitrato de sódio nas adsorções na adsorção com percentuais de adsorção (%) (m/m)



No gráfico acima é possível visualizar que a fração sólida da pirólise de lodo de esgoto removeu de 20%(m/m) a 60%(m/m) do nitrato de sódio variando de acordo com a concentração e o tipo de tratamento aplicado na fração sólida.

Estes resultados corroboram com os resultados encontrados por Haro, (2011) que em estudo com carvão ativado comercial modificado quimicamente conseguiu 60%(m/m) de adsorção em estudo com remoção de íons de nitrato com carvão ativado submetidos a diferentes tratamentos. Zanella, (2012) trabalhando com carvão ativado modificado quimicamente com CaCl<sub>2</sub> conseguiu resultados em torno de 60% (m/m) de remoção de nitrato de sódio.

De acordo com a legislação vigente do ministério do meio ambiente, ministério da saúde, Conama e com o decreto federal nº 79.397, de 09.03.1997: o padrão de concentração de nitrato em água é de 10mg/l. Ou seja, os efluentes que apresentavam concentração inicial de 15mg/l após o tratamento com as frações sólidas produzidos a partir do lodo de esgoto estavam de acordo com a legislação vigente para a concentração de nitrato.

Verifica-se que as amostras em que foram adicionadas o CaO independentes de serem ativadas ou não, essas conseguiram o maior índice de remoção comparada com aquelas que não foram adicionadas CaO, evidenciando que a adição do catalizador influenciou positivamente a fração sólida com a finalidade de adsorção de nitrato de sódio. O óxido de cálcio (CaO) poder ter causado uma ativação química na amostra, pois de acordo com Soares, (2007) o óxido de cálcio poder ser usado para diversos fins, dentre ele, em adubos, na absorção de gás, e como desidratante.

Esta a função desidratante pode ter desencadeado a ativação química, haja vista que neste tipo de ativação os agentes ativantes têm a capacidade desidratante que influência na decomposição da amostra durante o processo de pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros (MANOCHA, 2003); (BANSAL,1998) gerando assim uma maior porosidade útil no material adsorvente. A influência do catalizador pode ser visualizada no tratamento estatístico abaixo nas tabelas 9,10,11,12,13 e 14.

**Tabela 5:** Análise de variância adsorção de nitrato de sódio nas concentrações 15mg/ 20mg/l 25mg/l em frações sólidas de pirólise de lodo de esgoto.

FV	GL	SQ	QM	F
<b>Frações sólidas (F1)</b>	3	19,51368	6,50456	7641,2390**
<b>Concen. Nitrato de sódio (F2)</b>	2	5,21205	5,21205	3061,4306**
<b>Int. F1xF2</b>	6	1,38788	1,38788	271.7365**
<b>Tratamentos</b>	11	26,11362	26,11362	2788.8179
<b>Resíduo</b>	12	0,01021	0,01021	
<b>Total</b>	23	26,12383	26,12383	

\*\* significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < .01$ )

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $.01 \leq p < .05$ )

**Tabela 6:** Teste de tukey para médias de interação para adsorção.

A	B		
	B1	B2	B3
<b>FS</b>	53,3450 bA	40,0150 b C	44,0150a B
<b>FSCaO</b>	60,0150 a A	55,5000 a B	40,0150bC
<b>FSA</b>	30,5150 cA	24,7250 c B	20,0100cC
<b>FSACaO</b>	60,0150 aA	55,5000 a B	40,0150bC

Classific.c/letras minúsculas colunas Classific.c/letras maiúsculas para linhas

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Observa - se que em todas as concentrações houve diferença estatística nas amostras provenientes da pirólise termocatalítica com adição CaO a 5% (m/m) comparado com a não catalítica confirmando a influência do catalizador no processo.

Liu et al., (2015) em estudo com lodo de esgoto no processo de pirólise concluiu que a adição de CaO é uma estratégia promissora para aumentar gases combustíveis e os rendimentos fração sólida eficientemente, e reduzir a formação de gases poluentes contendo enxofre. Tingyu et al., (2000) afirma que O uso de CaO em processos pirolíticos de lodo tem como vantagem o fato de promover a dessulfurização do bio-óleo, através da formação do CaS que passa a compor a fração sólida.

### 3.4 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi avaliado o potencial do lodo de esgoto para a produção de adsorventes carbonosos para a remoção do corante azul de metileno ,substancia orgânica, e adsorção de nitrato de sódio substancia inorgânica, em meio aquoso.

O estudo mostrou que o melhor tratamento para a fração sólida do lodo de esgoto foi a adição de 5%(m/m) óxido de cálcio (CaO) seguindo de ativação física com vapor de água, pois, este tratamento conseguiu os maiores índices de remoção nas soluções aquosas em que foram submetidos. Mostrado que a produção de adsorventes carbonos a partir da pirólise termocatalítica com 5 % (m/m) de óxido de cálcio (CaO) resulta em uma otimização da adsorção. Ou seja, a utilização de um resíduo problemático como o lodo de esgoto mediante a aplicação da tecnologia apropriada gera um produto eficiente e de baixo custo transformando a sim a adsorção em um processo sustentável.

Deste modo pode-se concluir que a fração sólida de lodo de esgoto se mostrou eficiente nos teste de adsorção tanto para compostos orgânicos quanto inorgânicos este fato evidencia a sua versatilidade frente ao diferentes efluentes a que foi submetida. Demonstrando

que a produção de adsorventes carbonos a partir da pirólise de lodo de esgoto é uma alternativa sustentável, pois utiliza um resíduo como matéria prima para produzir um produto que pode ser aplicado para purificação de efluentes.

### 3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia).

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BANSAL, Roop Chand; DONNET, Jean Baptiste; STOECKLI, Fritz. *Active carbon*. New York: Marcel Decker, 1988.

BAROUTIAN, S; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Viscosities and Densities of Binary and Ternary Blends of Palm Oil, Palm Biodiesel, Diesel Fuel at different temperatures. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 55. p 504-507, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria MS nº 2.914/2011*. Brasília. Ministério da Saúde, 2011. 32 p.

BUKALLAH, S. B.; RAUF, M. A.; ALALI S. S. Removal of Methylene Blue from aqueous solution by adsorption on sand. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 85-87, 2007.

CARVALHO, M. B. **Avaliação do processo de ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto digerido doméstico**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012

DENG, H. *et al.* “**Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk**”, *Chemical Engineering Journal*. v. 172. p. 326-334. 2011.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: review. **Energies**, v. 6, p. 514-538, 2013.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. Santa Maria: Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

**Environmental Protection Agency (EPA)**. Disponível em [http:// www.epa.gov](http://www.epa.gov)

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment Internacional**, v. 30, n.7 p.953-971, set.2004.

FRANCO, Z.; NGUYEN, Q. D. Flow properties of vegetable oil-diesel fuel blends. **Fuel**, v.90. p. 838-843, 2011.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 116–40, 2008.

HARO,N. K **Avaliação da remoção de íons de nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente.** (trabalho de conclusão de curso). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,2011.

HU, Y.; LI, G.; YAN, M.; PING, C.; REN, J. Investigation into the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater sewage sludge and its resulting pyrolysis bio-oils. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 459–464, 2014.

JINDAROMA, C. et al. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, 2007. p. 239–246.

LANG,A.R. **Dyes and pigments: New research.** New York: New Science Publishers,2009  
LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível.** 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2010.

LIU, C. et al. Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite. **Bioresource Technology**, 2010. p.1097–1101.

LIU, H. et al **Catalytic role of conditioner CaO in nitrogen transformation during sewage sludge pyrolysis** Proceedings of the Combustion Institute, 2015. V.35 n. 3 p.2759-2766.

MANOCHA, S. Porous Carbons. *Sadhana*, v. 28, Parts 1 & 2, p. 335-348, 2003.

MORENO, R. M. . E. A. **Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno.** In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas: [s.n.]. 2005. p. 1-6.

OLIVEIRA, Cristiane de Rosa. **Adsorção- Remoção de Íons Sulfato e Isopropilxantato em Zéolita Natural Funcionalizada.** 2006. Dissertação (Mestre em Engenharia). Escola de Engenharia, Curso de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM. Universidade do Rio Grande do Sul – UFRGS,2006.

PERUZZO, Lucile Cecília. **INFLUÊNCIA DE AGENTES AUXILIARES NA ADSORÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL EM COLUNAS DE LEITO FIXO.** 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química., Engenharia Química., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis Sc, 2003. Cap. 2.

PETRUZZELLI, G.; GUIDI, G.; LUBRANO, L. **Ionic strength effects on heavy metal adsorption by soils.** *Communicstions in Soil Science and Plant Analysis*, v.16, p.971-986, 1985.

PICKLER, A. de C. **Classificação do oleo produzido por conversão térmica de resíduos**

RATULLAH, M.; SULAIMAM, O.; HASHIM, R.; AHMAD,A. **Adsoption of methylene blue on low-cost adsorbents: a Review.** *Journal of Hazardous Materials*, v.177, n.1-3, p. 70-80 maio 2010

RIO, S.; FAUR-BRASQUET, C.; LE COQ, L.; COURCOUX, P.; LE CLOIREC, P. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation- application to air and water treatments. *Chemosphere*, v.58, n.4, p.423-437, 2005.

ROMÃO, Cristine César. et al. **Tratamento de Efluentes da Indústria de Curtume**. CESET UNICAMP. São Paulo, 2003

SCHETTINO JUNIOR, Miguel Ângelo. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física da área de Concentração de Física da Matéria Condensada., Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação (mestrado em engenharia química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

SILVA, J. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. Porto Alegre-RS: Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

SILVA, L. C. A. **Estudo do processo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial**. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2012.

SOARES, B. D. **Estudo Da Produção De Óxidos De Cálcio Por Calcinação Do Calcário: Caracterização Dos Sólidos, Decomposição Térmica E Otimização Paramétrica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, 2007 . Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

THAYS MITSUKO TSUJII, 10., 2013, Poços de Caldas Mg. **ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO: USO DO RESÍDUO DA MANDIOCA COMO MATERIAL ADSORVENTE DE CORANTES CATIONICOS**. Poços de caldas : Congresso , 2013. 45-58 p.

TINGYU, Z.; SHOUYU, Z.; JIEJIE, H.; YANG, W. Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed. *Fuel Processing Technology*. v. 64, p. 271–284, 2000.

VALENCIA, C.A.V. **APLICAÇÃO DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS CARBONOSOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR PESTICIDAS DE USO AGRÍCOLA**. 2007. Dissertação (mestrado em Engenharia). Programa de Pós –Graduação em Engenharia Metalúrgica. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

VIEIRA, G. E. G. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. *Bioresource Technology*, 2009. p.1544-1547.

VIEIRA, G. E. G.. **Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica**. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Departamento de Química Orgânica. Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2004.

VIEIRA, G. E. G.; ALEXANDRE, G. P.; CORREIA, L. A. R.; CAMPOS, C. E. A. Caracterização química de extratos de lodo de esgoto anaeróbio – Aplicação na geração de energia alternativa na cidade de Palmas-TO. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais..** Florianópolis, 2012.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 81-95, jan./jun. 2011.

VIEIRA, G. E. G.; ROMERO, G. A.; SELLA, S. M.; DAMASCENO, R. N.; PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – Na alternative method to treat sludge generated in na industrial wastewater treatment station – Bach and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, v.100, 2009.

WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. “Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder”, *Journal of Hazardous Material*. v. 170. p. 417-424. 2009.

ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em carvão Ativado Tratado com CaCl<sub>2</sub>: Estudo de ciclos de sorção/ Regeneração**. (dissertação de mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

