



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS DE CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS - PPGEM

CRISTIANE MOCELIN

**PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO:
PRODUÇÃO DE ADSORVENTE E ÓLEOS
COMBUSTÍVEIS.**

CURITIBA
NOVEMBRO - 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CRISTIANE MOCELIN

**PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO:
PRODUÇÃO DE ADSORVENTE E ÓLEOS
COMBUSTÍVEIS.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR

Orientador: Lívia Mari Assis, Dra.

CURITIBA

NOVEMBRO - 2007

TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTIANE MOCELIN

**PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO:
PRODUÇÃO DE ADSORVENTE E ÓLEOS
COMBUSTÍVEIS**

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Neri Volpato, Dr.
Coordenador de Curso
Banca Examinadora

Prof. Livia Mari Assis, Dra.
(UTFPR/ DAQBI/PPGEM)

Prof. Luiz F. de Lima Luz Junior, DR
(UFPR)

Prof. Josmaria Lopes de Moraes,
Dra.
(UTFPR/DAFIS)

Prof. Luciano F. dos Santos Rossi, Dr.
(UTFPR/DAMEC/PPGEM)

Prof. João Batista Floriano, Dr
(UTFPR/ DAQBI)

Curitiba, 23 de novembro de 2007

AGRADECIMENTOS

- Ao Felipe pela força, paciência e compreensão em todas as horas.
- A minha mãe, pai e a minha sogra que sempre que precisei me ajudaram para que conseguisse ir para o laboratório.
- A minha orientadora que me ensinou, apoiou e acreditou em mim na realização deste trabalho.
- Ao meu filho Leonardo pelo incentivo, a cada vez que olhava para ele.
- Aos colegas de Laboratório Cristiane, Heloísa, Dayanne, Marianne, Rodolfo, Rosalvo e Samuel pelo companheirismo.
- A SANEPAR pelo lodo de esgoto usado neste trabalho.
- Ao centro de microscopia eletrônica da universidade Federal do Paraná pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e microanálise por energia dispersiva.
- Ao TECPAR pelas análises realizadas de poder calorífico e infravermelho.
- A UTFPR, por toda infraestrutura laboratorial utilizada para realizar os ensaios deste trabalho.
- A todos que me ajudaram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

CRISTIANE, Mocelin, **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RESUMO

Este trabalho trata da produção de adsorventes e óleos combustíveis a partir da pirólise do lodo de esgoto sanitário, conferindo a este resíduo uma destinação adequada e a obtenção de produtos de grande valor econômico. O lodo da estação de tratamento de esgoto – Belém (SANEPAR), aeróbio, não calado com uma porcentagem de 49% de matéria orgânica e 51 % de cinzas foi pirolisado em temperaturas e tempos que variaram 350-700°C/30-120 minutos. Foram produzidos até 17% de óleos combustíveis, com 4,5 % de hidrocarbonetos alifáticos e poder calorífico de 34,54 kJ/g e também 60 - 80% de sólidos com características adsorventes, que posteriormente foram ativados com dióxido de carbono, apresentando Índices de lodo e azul de metileno de até 676 mg/g e 14 mg/g, respectivamente. Tais resultados mostram as potencialidades do emprego do lodo de esgoto sanitário na produção de óleo combustível e de adsorventes de baixo custo. Estes adsorventes podem ser utilizados no tratamento de efluentes industriais.

Palavra –chave: Lodo de esgoto sanitário, pirólise, adsorvente.

CRISTIANE, Mocelin, **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

ABSTRACT

This work deals with the production of adsorbents and fuels oils from the pyrolysis of the sewage sludge, conferring to this residue an adequate destination and the attainment of products of great economic value. The sludge of the station of treatment of sludge - Belém (SANEPAR), aerobic organism, been silent with a percentage of 49% of organic substance and 51 % of leached ashes was not combustion in temperatures and times that varied 350-700°C/30-120 minutes. They had been produced up to 17% of combustible oils, with 4,5 % of 34,54 aliphatic hydrocarbons and to also be able calorific of kJ/g and 60 - 80% of solids with adsorventes characteristics, that had been later activated with carbon dioxide, presenting blue Iodine Indices and of methylene of up to 676 mg/g and 14 mg/g, respectively. Such results show the potentialities of the job of the sewage sludge in the production of fuels oil and adsorbents of low cost. Which adsorbent can be used in the treatment of effluent industrials.

Keywords: sewage sludge, pyrolysis, adsorbent

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	18
2.1. Objetivo Geral	18
2.2. Objetivos Específicos	18
3 ESGOTOS SANITÁRIOS	17
3.1. Características físicas	19
3.2. Características químicas	19
3.2.1 Substâncias orgânicas	20
3.2.2 Substâncias Inorgânicas	20
3.3 Tratamento dos Esgotos Sanitários	21
3.3.1 Sistema Aeróbio	23
3.3.2 Sistemas Anaeróbios	23
4 LODO DE ESGOTO SANITÁRIO	24
5 PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO	26
5.1 Produção de Adsorventes Carbonosos	26
5.2 Produção de Óleo Pirolítico	29
6 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONOSOS E DO ÓLEO PIROLÍTICO	33
6.1 Adsorção em Adsorventes Carbonosos	35
6.1.1 Adsorção	35
6.1.2 Isotermas de adsorção	39
6.2 Óleo pirolítico de lodo de esgoto	50
7 MATERIAIS E MÉTODOS	55
7.1 Materiais e reagentes	56
7.2 Coleta e Preparo das Amostras	56
7.2.1 Coleta de amostra	56
7.2.2 Preparo da amostra	58
7.3 Pirólise lodo de esgoto sanitário	61
7.3.1 Equipamento	61
7.3.2 Procedimentos Gerais – Pirólise do lodo de esgoto seco e pulverizado	62
7.3.3 Pirólise do lodo de esgoto - Produção de adsorventes	63

7.3.4	Pirólise do lodo de esgoto - Produção de óleos combustíveis.....	65
7.4	Caracterizações dos produtos obtidos da pirólise: adsorventes e óleos	66
7.4.1	Poder calorífico	66
7.4.2	Análise morfológica (MEV) e Química da superfície (EDS)	66
7.4.3	Análise Estrutural (FT-IR)	68
7.4.4	Capacidade de retenção a superfície – Adsorção.....	68
7.4.5	Determinação da capacidade adsorptiva usando a técnica da isoterma	71
7.4.6	Fracionamento ácidos, bases, neutros (A.B.N).....	72
7.4.7	Determinação de Hidrocarbonetos	74
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
8.1	Caracterização do lodo.....	76
8.2	Pirólise – Produção de Adsorventes.....	80
8.3	Pirólise - Produção de óleos.....	82
8.4	Caracterização dos produtos da pirólise do lodo de esgoto	84
8.4.1	Caracterização do Óleo Pirolítico	84
8.4.2	Caracterizações dos Adsorventes	89
9	CONCLUSÕES	104
10	TRABALHOS FUTUROS	106
11	REFERÊNCIAS	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Área utilizadas nas últimas décadas pela SANEPAR, para disposição do Lodo da ETE-Belém, às margens do rio Iguazu – Curitiba.	16
Figura 3.1- Diagrama esquemático mostrando uma estação de tratamento convencional de esgoto (JORDÃO, 1995).....	22
Figura 5.1 –Mecanismo provável de reação da pirólise de triglicerídeos (BRESSLER E MAHER, 2007).	29
Figura 5.2- Decomposição de triglicerídeos na pirólise (CHANG E WAN, 1947).....	30
Figura 6.1– Esquema apresentam os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) aberto, (F) fechado,e (G) gaiola.....	37
Figura 7. 1Diagrama esquemático mostrando as principais etapas do trabalho experimental.	55
Figura 7.2 - Processos conduzidos na ETE-Belém: Secagem mecânica e calagem e a baixo área de cura (exposição para descontaminação)	57
Figura 7.3 - Amostra de Lodo de esgoto aeróbio pulverizado, preparado para os ensaios de pirólise.	58
Figura 7.4 –.(a) fotografia do reator utilizado para realizar a pirólise do lodo de esgoto. (b) Sistema de pirólise constituído de: 1. reator; 2. forno; 3. termopar; 4.sistema de agitação; 5. controlador de temperatura	61
Figura 7.5 – Procedimentos gerais empregados na pirólise do lodo de esgoto.....	62
Figura 7.6 - Amostras do lodo e dos adsorventes preparadas para análise usando EDS-MEV.	67
Figura 7.7 - Curva de calibração de azul de metileno para o cálculo puntual de adsorção em 30 e 60 minutos.	69
Figura 7.8- Curva calibração fenol utilizada para resultado de fenol removido em água residuária.	71

Figura 7.9 –Diagrama esquemático mostrando o tratamento das amostras de óleo pirolítico empregando o método A.B.N.	73
Figura 7.10 - Procedimentos utilizados na determinação dos perfis cromatográficos da fração de n-alcenos e aromáticos do óleo de esgoto aeróbio e anaeróbio e do petróleo.	75
Figura 8.1- Microfotografia da amostra de lodo com magnificação de 500x mostrando os pontos onde foram realizadas as análises com EDS/MEV (a). Espectro de EDS do ponto 3, mostrado na microfotografia (b).	78
Figura 8.2- Microfotografias do lodo de esgoto seco e pulverizado, obtidas empregando MEV com magnificações de 1000 e 7.500 x.	79
Figura 8.3 - Análises realizadas por HRGC-FID, usando uma coluna(PTE- 5 QMT (a) Hidrocarbeto de petróleo, (b) Hidrocarbonetos alifáticos- aeróbio.	87
Figura 8.4– Espectro do FT-IR do óleo obtido do lodo de esgoto aeróbio.	88
Figura 8.6 - Espectro obtido por FT-IR para o adsorvente amostra C70060.	93
Figura 8.7 – Isotermas de adsorção de azul de metileno em Adsorvente (V70060) (a) e (b) ; Adsorvente (C70060) (c) e (d).	100
Figura 8.8 – Isotermas de adsorção de azul de metileno Adsorvente (V50060) (a) e (b) ; Adsorvente (C50060) (c) e (d).	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição dos lodos de esgoto obtidos pela SABESP e SANEPAR.	22
Tabela 4.1 – Características dos lodos anaeróbio e aeróbio (SANARE, 1996).	25
Tabela 5.3- Composição do óleo de esgoto obtido a 525°C e o tempo de residência do gás de 1,5 s. (SHEN et al., 2003).	33
Tabela 5.4 –Produtos do rendimento (% m/m) da pirólise do lodo esgoto usando microondas e forno elétrico (DOMINGUEZ <i>et al.</i> , 2004).	33
Tabela 6.1 – Classificação de poros segundo a IUPAC (ORTIZ, 2000)	37
Tabela 6.3.- Resultados da análise elementar do adsorvente carbonoso de lodo (CHEN et al., 2002).	43
Tabela 6.4- Propriedades de dois tipos de lodo - quantidade CHN e cinzas (% peso seco) (TAY <i>et al.</i> , 2001).	43
Tabela 6.5 - Resultados da produção de adsorventes usando como precursor o lodo de esgoto (Autoria própria).	45
Tabela 6.6 - Resultados da produção de adsorventes usando como precursor o lodo de esgoto para produzir óleo (Autoria própria).	48
Tabela 6.7- Compostos identificados em cada fração Dote <i>et al.</i> , (1992).	51
Tabela 6.8- Estruturas típicas das partes principais do óleo do lodo de esgoto detectado por cromatografia gasosa - espectrômetro de massa (SHEN et al., 2003).	52
Tabela 6.9 – Comparação entre óleo de lodo de esgoto, Canola e Diesel (BAHADUR et al., 1995)	54
Tabela 7.1 - Planejamento Fatorial 2 ² , duas variáveis em dois níveis, usados nos experimentos de pirólise do lodo de esgoto sanitário aeróbio para obtenção de material adsorvente.	64
Tabela 7.2- Condições utilizadas para obtenção de óleo de lodo de esgoto sanitário.	65
Tabela 8.1– Resultados da caracterização do lodo de esgoto aeróbio (ETE/Belém/Curitiba), após ambiente aberto e secagem final estufa.	76

Tabela 8.2 – Resultados das análises químicas pontuais e médias do lodo de esgoto aeróbio (ETE/Belém/Curitiba) empregando EDS-MEV.	79
Tabela 8.4 – Resultados planejamento fatorial 2^2 usado na pirólise do lodo de esgoto.....	81
Tabela 8.5- Resultados da pirólise do lodo de esgoto em reator purgado com nitrogênio e na presença de carbonato de sódio.....	82
Tabela 8.6 - Resultados do planejamento fatorial 2^2 , usado na pirólise do lodo de esgoto em reator purgado com nitrogênio e na presença de carbonato de sódio.....	83
Tabela 8.7 – Poder calorífico do óleo pirolítico de lodo de esgoto e outros materiais combustíveis.	84
Tabela 8.8 – Fracionamento ABN dos compostos presentes no óleo pirolítico.	85
8.9 -Resultados das análises químicas das amostras dos adsorventes produzidos através da pirólise do lodo de esgoto aeróbio (ETE/Belém/Curitiba), empregando EDS-MEV.	90
Tabela 8.10- Resultados dos ensaios de adsorção padronizados, para a determinação da porosidade do adsorvente carbonoso.....	96
Tabela 8.11- Planejamento fatorial para estimar os efeitos principais das variáveis temperatura e tempo sob os teste de adsorção pontuais.	97
Tabela 8.12 – Resultados dos ensaios de adsorção de azul de metileno em carvão ativado comercial, usado como padrão de comparação e amostras dos adsorventes de lodo de esgoto.....	99
Tabela 8.14 - Resultados obtidos das constantes das isotermas: modelo de Langmuir e Freundlich.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABN	Ácido base e neutro
ABS	Alquil benzeno sulfonado
ATR	Refletância Total atenuada
BET	Brunauer-Emmet-Telle
CG	Cromatografia gasosa
CHN	Carbono, Hidrogênio e nitrogênio.
CO ₂	Gás carbônico
C.A.P.	Carvão ativado pulverizado
DCM	Diclorometano
EDS	Espectrometria por energia dispersiva
EPA	Agencia de proteção ambiental
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FID	Detector de ionização de chamas
FTIR	Infravermelho-transformada de Fourier
HRGC	Cromatografia gasosa de alta resolução
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
L.E.S.	Lodo esgoto sanitário
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PAHs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PLC	Cromatografia líquida preparativa
RALF	Reatores Anaeróbios de Lodo Fluidizado
RPM	Rotação por minuto
SABESP	Companhia de saneamento básico do estado de São Paulo
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
TECPAR	Instituto de tecnologia do Paraná
TDA	Análise termogravimétrica diferencial.
TGA	Análise termogravimétrica
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

1 INTRODUÇÃO

O tratamento do esgoto sanitário teve início no final do século XIX, pois já se observava a degradação dos corpos hídricos, devido à urbanização e à crescente industrialização.

Inicialmente os sistemas de tratamento visavam, exclusivamente, a remoção de sólidos sedimentáveis, presentes no esgoto sanitário. Somente a partir da primeira década do século XX, houve um desenvolvimento dos processos biológicos para a remoção mais completa de material orgânico (GASPAR, 2003), que constitui uma fração importante do lodo.

No tratamento do esgoto sanitário, o lodo é o principal subproduto, em termos de volume (GASPAR, 2003).

A natureza do lodo depende do processo empregado no tratamento do esgoto e da fonte geradora. É geralmente formado por uma mistura complexa de sólidos de origem mineral e orgânica, que foram alterados por processos químicos, físicos ou biológicos. Sua qualidade é muito variável, pois o uso indiscriminado de diversos produtos químicos, incluindo-se aqueles empregados na higiene humana, modificam as características do lodo. Então, o lodo pode conter significativas quantidades de substâncias tóxicas tais como metais pesados, substâncias orgânicas e microorganismos patogênicos (JINDAROM *et al.*, 2007). Sendo que cada componente do lodo tem seu próprio impacto ambiental.

A “eliminação do lodo” é um problema mundial, e a forma adotada para sua destinação deve ser realizada de acordo com as características do local onde é gerado (TAY *et al.*, 2001, MARTÍN *et al.*, 2003, GASCÓ *et al.*, 2005).

As tecnologias empregadas para a eliminação do lodo, assim como os danos ambientais, são influenciados pela forma como o produto é destinado.

As destinações mais comuns para o lodo de esgoto sanitário têm sido as disposições em aterros e as aplicações na agricultura. Os problemas relacionados às disposições em aterros estão relacionados ao grande volume de lodo produzido e a disponibilidade de áreas, devido a processos de lixiviação e produção de gases, principalmente do metano, que é um dos mais significantes colaboradores das mudanças climáticas (PUCHONG *et al.*, 2005 e JINDAROM *et al.*, 2007).

Dentre as limitações do uso na agricultura tem sido citada a presença de substâncias químicas tóxicas tais como metais pesados e compostos orgânicos (PUCHONG *et al.*, 2005 e JINDAROM *et al.*, 2007) e também ovos de helmintos.

A incineração é outro processo extensamente utilizado para a destinação de resíduos sólidos urbanos em alguns países da Europa e principalmente no Japão, onde é um alvo de controvérsias em relação aos impactos ambientais e efeitos na saúde humana, devido às emissões gasosas contendo furanos e dioxinas e de suas cinzas (JINDAROM *et al.*, 2007).

O investimento em equipamentos de controle para a purificação do ar torna este tratamento muito caro, além disso, a remoção de poluentes não é muito eficaz (JINDAROM *et al.*, 2007).

A eliminação do lodo no oceano foi muito utilizada, mas recentemente, esta prática tem sido proibida, devido aos danos ambientais ocasionados (SHEN *et al.*, 2003).

Em Curitiba, o esgoto sanitário é tratado principalmente na Estação de tratamento Belém (ETE-Belém), que gera 80 toneladas por dia de lodo, cerca de 45 g de lodo por habitante /dia (PEGORINI *et al.*, 2003).

O sistema carrousel utilizado na ETE-Belém é predominantemente aeróbio, onde a quantidade de lodo produzido é muito maior do que o tratado em reatores anaeróbios, que é de aproximadamente 15 g de lodo por habitante /dia (PEGORINI *et al.*, 2003).

O lodo produzido neste sistema aeróbio apresenta uma composição média de matéria orgânica e inorgânica de 60 e 40%, respectivamente (ANDREOLI *et al.*, 2001). Enquanto o lodo produzido em um sistema anaeróbico tais porcentuais são de aproximadamente 40 % de matéria orgânica e 60 % de inorgânica (MOCELIN, 2002).

O lodo da ETE - Belém tem sido armazenado em áreas ao redor da própria estação por muitos anos (Figura 1.1), atualmente uma parcela deste lodo esta sendo utilizado na agricultura (SANEPAR, 2006).

Novas instalações de tratamento de esgoto empregando o sistema anaeróbio estão sendo implantadas em Curitiba e região metropolitana, melhorando o saneamento e conseqüentemente gerando mais lodo.

Desta forma, a busca de tecnologias adequadas para o tratamento seguro do lodo, é cada vez mais urgente.

Diante do baixo custo e da elevada eficiência dos processos biológicos empregados no tratamento do esgoto sanitário, novas tecnologias estão surgindo com vistas a tornar o lodo uma matéria-prima interessante para a produção de combustíveis líquidos e adsorventes para o tratamento de águas residuárias industriais (Jordão, 1995).

A pirólise é um processo termoquímico que envolve a degradação térmica na ausência de oxigênio, e pode ser utilizada para transformar a biomassa em produtos de grande interesse. A técnica tem sido estudada como uma alternativa promissora para o lodo, já que os óleos e gorduras, provenientes da alimentação, podem ser transformados em óleos combustíveis (SHEN *et al.*, 2004, DOMINGUEZ *et al.*, 2003, INGUANZO *et al.*, 2001), e em adsorventes carbonosos (TAY *et al.*, 2005 b).



Figura 1.1- Área utilizadas nas últimas décadas pela SANEPAR, para disposição do Lodo da ETE-Belém, às margens do rio Iguaçu – Curitiba.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a pirólise do lodo de esgoto sanitário da ETE-Belém (Curitiba), visando a obtenção de adsorventes carbonoso e óleos pirolíticos, essencialmente combustíveis.

Inicialmente o lodo de esgoto sanitário obtido em sistema aeróbio foi seco, moído e passado em peneira. Posteriormente foi caracterizado e pirolisado na presença de carbonato de sódio sob variadas condições de temperatura e tempos reacionais, com fins diversos: obtenção de adsorvente contendo carvão e combustíveis líquidos e adsorventes com baixas capacidades de retenções.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- ❖ Empregar o lodo de esgoto sanitário como precursor para a produção de adsorventes e óleos combustíveis.

2.2. Objetivos Específicos

- ❖ Determinar as características físicas e químicas do lodo de esgoto sanitário seco e pulverizado;
- ❖ Otimizar as condições de pirólise do lodo para a produção de adsorvente;
- ❖ Otimizar as condições de pirólise para a produção de óleo combustível
- ❖ Realizar a caracterização dos adsorventes e do óleo empregando as normas vigentes e outros ensaios;
- ❖ Explanar sobre a viabilidade técnica dos processos.

3 ESGOTOS SANITÁRIOS

A concentração e a composição dos esgotos sanitários dependem das características sociais e econômicas da população, bem como do nível de industrialização da região, pois no Brasil é comum o lançamento ilegal de efluentes industriais na rede coletora, sem qualquer tratamento ou com apenas um simples pré-tratamento.

Os esgotos são classificados em dois grupos principais; os esgotos sanitários e os industriais. Enfatizaremos o primeiro grupo, por estar diretamente relacionado com este trabalho.

Os esgotos sanitários (domésticos) são constituídos essencialmente de despejos domésticos, uma parcela de águas pluviais, água de infiltração, e eventualmente uma parcela não significativa de despejos industriais. Compõem-se essencialmente da água de banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes, águas de lavagem em geral.

3.1. Características físicas

As características físicas do esgoto podem ser interpretadas pela obtenção das grandezas correspondentes às determinações tais como a de matérias sólidas, de temperatura, do odor, da cor e da turbidez.

Considerando as características físicas, o teor de matéria sólida é o de maior importância, em termos de dimensionamento e controle de operações das unidades de tratamento. A remoção da matéria sólida é fonte de uma série de operações unitárias de tratamento, ainda que represente apenas cerca de 0,08% dos esgotos (água compõe os restantes 99,92%) (JORDÃO, 1995).

3.2. Características químicas

A composição química das diversas substâncias presentes nos esgotos domésticos é extremamente variável, dependendo dos hábitos da população e de diversos outros fatores.

As características químicas podem ser classificadas em dois grandes grupos; as matérias orgânicas e as inorgânicas.

3.2.1 Substâncias orgânicas

Os grupos de substâncias orgânicas nos esgotos são constituídos principalmente por proteínas (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%), gorduras e óleos (10%) e uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas, dentre outros (JORDÃO, 1995).

As proteínas são produtoras de nitrogênio e contém carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre, nitrogênio, ferro e algumas vezes fósforo. É o principal constituinte de organismo animal, mas ocorrem também em plantas. O gás sulfídrico presente nos esgotos é proveniente do enxofre fornecido pelas proteínas.

Os carboidratos contém carbono, hidrogênio e oxigênio. São as primeiras substâncias a serem destruídas pelas bactérias, com produção de ácidos orgânicos. Dentre os principais exemplos de carboidratos citam-se os açúcares em geral, o amido, a celulose, dentre outros.

A gordura é um termo que normalmente é usado para se referir ao material graxo, aos óleos e às substâncias semelhantes encontradas no esgoto, provenientes do consumo de manteiga, óleos vegetais, em cozinhas. Pode estar presente também sob a forma de óleos minerais derivados do petróleo, e neste caso sua presença é altamente indesejável, pois geralmente são contribuições não permitidas que chegam às tubulações em grande volume ou grande concentração, aderem às paredes das tubulações e provocam seu entupimento e odores desagradáveis, além de diminuir as seções úteis; forma "escuma", uma camada de material flutuante, nos decantadores, que poderá vir a entupir os filtros; interferem e inibem a vida biológica; trazem problemas de manutenção(JORDÃO, 1995).

Os surfactantes (detergentes) são constituídos por moléculas orgânicas com a propriedade de formar espuma no corpo receptor ou na estação de tratamento em que o esgoto é lançado. Tendem a se agregar à interface ar-água, e nas unidades de aeração aderem à superfície das bolhas de ar, formando uma espuma muito estável e difícil de ser quebrada. O tipo mais comum é o chamado ABS (Alquil – Benzeno – Sulfonado), típico dos detergentes sintéticos e que apresenta resistência à ação biológica (JORDÃO, 1995).

3.2.2 Substâncias Inorgânicas

A matéria inorgânica contida nos esgotos é formada, principalmente, pela presença de areia e de substâncias minerais dissolvidas. A areia é proveniente de

águas de lavagem das ruas e de águas de subsolo, que chegam às galerias de modo indevido ou que se infiltram através das juntas das tubulações. Raramente os esgotos são tratados para remoção de constituintes inorgânicos, salvo a exceção de alguns despejos industriais (JORDÃO, 1995).

3.3 Tratamento dos Esgotos Sanitários

Um sistema qualquer de esgotos sanitários encaminha seus efluentes direta ou indiretamente para corpos d'água receptores, formados pelos conjuntos das águas de superfície ou de subsolo.

A capacidade receptora destas águas, em harmonia com sua utilização, estabelece o grau de condicionamento a que deverá ser submetido o efluente sanitário, de modo que o corpo d'água receptor não sofra alterações nos parâmetros de qualidade fixados para a região afetada pelo lançamento.

A base do tratamento do esgoto doméstico (Figura 3.1) é a estabilização biológica que envolve a transformação parcial da matéria orgânica em um gás e na produção de um resíduo estabilizado com a ajuda das bactérias na ausência ou presença do oxigênio que conduz a estabilização anaeróbia ou aeróbia do lodo (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

As características do lodo dependem do sistema de tratamento, que podem ser tanto anaeróbio como aeróbio e a sua composição tem relação com a fonte geradora do esgoto que pode ser as mais variadas, um exemplo pode ser percebido na (Tabela 3.1), onde mostra a composição dos esgotos sanitários de cidades do estado de São Paulo e Paraná (MELO, 2000).

Figura 3.1- Diagrama esquemático mostrando uma estação de tratamento convencional de esgoto (JORDÃO, 1995).

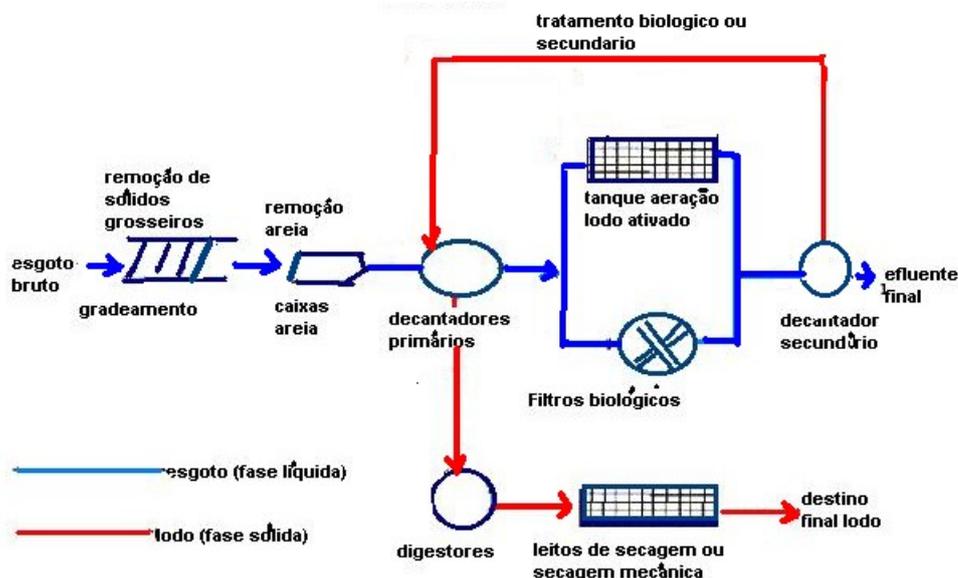


Tabela 3.1 Composição dos lodos de esgoto obtidos pela SABESP e SANEPAR.

Substância	SABESP (SP) gKg ⁻¹ base seca			SANEPAR (PR) gKg ⁻¹ base seca	
	Barueri	Leopoldina	Franca	ETE	RALF
Carbono	-	-	390	321	320
N - Kjeldahl	22,5	18,5	79,1	49,1	22,1
Fósforo	3,2	9,4	10,6	3,7	2,1
Potássio	0,04	1,6	0,63	1,5	1,4
Cálcio	72,9	5,6	22,1	15,9	8,3
Magnésio	9,6	2,4	2,1	6,0	3,0
Enxofre	5,0	10,0	-	-	-

3.3.1 Sistema Aeróbio

A digestão aeróbia envolve a estabilização biológica de biossólidos em uma lagoa aberta ou fechada usando bactérias aeróbias, onde são reduzidos patógenos e odores EPA (1999).

Um exemplo de utilização deste sistema é a ETE - Belém, no qual, o processo do é poraeração Carrossel , (ANDREOLI *et al.*, 2001).

Este sistema consiste num-se processo biológico para a decomposição da matéria orgânica degradável, na presença de oxigênio livre. Este processo é praticado prioritariamente no tratamento do excesso de lodo das estações de lodos ativados ou de aeração prolongada, ou ainda no tratamento do lodo misto (JORDÃO, 1995).

3.3.2 Sistemas Anaeróbios

O tratamento do esgoto coletado no Paraná é predominantemente executado em estações de tratamento que utilizam reatores anaeróbios de lodo fluidizado (RALF's), tecnologia desenvolvida pela SANEPAR (ANDREOLI *et al.*, 2001).

Os RALF's tiveram grande ênfase nos anos 70, pois a preocupação com o consumo de energia e a valorização da ocupação do solo, colocou em destaque o tratamento anaeróbio.

As tecnologias que necessitavam de energia para seu funcionamento, principalmente os tratamentos com a aeração artificial, foram sendo substituídas na SANEPAR por tratamentos anaeróbios, que não empregam energia externa, mas necessitam de um tratamento complementar ou pós-tratamento.

4 LODO DE ESGOTO SANITÁRIO

O lodo de esgoto sanitário em sua composição apresenta lipídios, proteínas, e carboidratos e sua quantidade varia muito do tipo de alimentação de cada região. O nitrogênio e enxofre são provenientes das proteínas (BOOCOOK et al., 1992).

Os lodos de esgotos são geralmente classificados de acordo com os estágios do tratamento em que foram originados, e desta forma são geralmente referenciados como primário, secundário ou digerido.

O lodo primário é aquele originário do decantador primário, sendo um lodo altamente putrescível, gera odores desagradáveis e contém elevadas concentrações de patógenos (MIKI, 1998).

O lodo secundário é aquele resultante da conversão biológica dos produtos solúveis do efluente primário, bem como partículas que escapam do tratamento primário. O lodo secundário é gerado nos processos de tratamento de lodos ativados, filtros biológicos etc.

Os lodos primários e secundários podem ainda ser designados como não digeridos (bruto). Pois, o lodo digerido, é o lodo bruto que sofre estabilização biológica, normalmente pela via anaeróbia.

A digestão anaeróbia promove redução na concentração de sólidos voláteis com a consequente produção de gases tais como o gás carbônico e o metano (MIKI, 1998).

O lodo de esgoto utilizado neste trabalho do tipo aeróbio coletado na ETE-Belém

Enfatizando o lodo aeróbio, foco deste estudo, o lodo da ETE - Belém passa por um método de desidratação mecânica (contendo polieletrólitos) onde inclui prensa desaguadora, filtro prensa, e a descontaminação é feita através de calagem. Algumas características na Tabela 4.1 são citadas dos lodos gerados na ETE – Belém e no RALF, como a quantidade de cinzas que não é elevada, e de maior quantidade de carbono em comparação com o lodo anaeróbio. No sistema anaeróbio a produção do lodo é menor, ou seja, este é mais mineralizado, observado pela quantidade de cinzas de 55,3 % (SANARE, 1996).

Tabela 4.1 – Características dos lodos anaeróbio e aeróbio (SANARE, 1996).

ETE-Belém	4,91	3,7	0,36	1,59	0,60	5,9	37,2	32,1
-----------	------	-----	------	------	------	-----	-------------	-------------

5 PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO

Os processos de pirólise quando aplicados, têm como objetivo a obtenção de produtos com melhores propriedades e densidade energética elevada.

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.* 2004,).

5.1 Produção de Adsorventes Carbonosos

Os adsorventes carbonosos são obtidos através de duas etapas básicas, a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita.

A pirólise consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte e a temperaturas superiores a 300° C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (monóxido de carbono, hidrogênio, gás carbônico e metano), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto pirolisado são a taxa de aquecimento, a temperatura final e a natureza da matéria-prima (ORTIZ, 2000).

A ativação é o processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a uma reação secundária no material pirolisado, aumentando assim sua porosidade. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão.

No processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) é realizado de acordo com a intenção de utilização para uma dada aplicação específica (ORTIZ, 2000).

Há dois tipos de processo de ativação utilizados: a ativação química e a ativação física.

Os carvões ativados comerciais são materiais altamente eficazes usados extensivamente para purificar ar e água, devido a sua elevada área superficial. Entretanto, os carvões ativados comerciais possuem, em geral custo elevado, limitando o seu uso.

Atualmente há um crescente interesse na produção de adsorventes utilizando resíduos florestais, agrícolas, lodos e outros resíduos sólidos (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

Os adsorventes carbonosos são materiais porosos (naturais ou sintéticos) que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, e que sofreram um tratamento para aumentar a porosidade interna (MÉNDEZ *et al.*, 2003 e OTERO *et al.*, 2003). Uma vez ativado, o adsorvente apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade (ORTIZ, 2000 e CLAUDINO, 2003).

Quase todos os materiais que possuem elevados teores de carbono podem ser ativados. Como precursores podem ser utilizadas cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssegos, de damascos, de amêndoas, de ameixas, de azeitonas e grãos de café, entre outros materiais carbonosos (CLAUDINO, 2003).

No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, os adsorventes podem apresentar área superficial acima de 800 m²/g (CLAUDINO, 2003).

O desempenho do adsorvente está relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de tratamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (SOARES, 2001).

A ativação química envolve geralmente a impregnação do precursor não pirolisado com substâncias tais como o ácido fosfórico (H₃PO₄), carbonato de sódio (Na₂CO₃), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco (ZnCl₂) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). Após a pirólise o reagente químico é (ROS *et al.*, 2006).

A remoção dos resíduos dos agentes de ativação tais como $ZnCl_2$ e H_3PO_4 pode ser realizada empregando-se a extração ácida e a neutralização, respectivamente (ROS *et al.*, 2006). Entretanto, o emprego de tais agentes de ativação não é atrativo, devido aos resíduos gerados que são os próprios ativantes (MÉNDEZ *et al.*, 2003 e OTERO *et al.*, 2003).

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado, geralmente água (H_2O) e gás carbônico (CO_2) ou mistura de ambos (ORTIZ, 2000).

As reações gás-sólido envolvidas no processo são descritas através das etapas relacionadas a seguir (ORTIZ, 2000).

- Difusão do reagente pelos poros internos do sólido;
- Adsorção do reagente pela superfície interna do sólido;
- Reação na superfície interna do sólido;
- Dessorção dos produtos da superfície interna do sólido;
- Difusão dos produtos pelos poros internos do sólido e
- Difusão dos produtos da superfície externa do sólido.

O dióxido de carbono é uma molécula não reativa em atmosfera normal, porém em altas temperaturas o CO_2 se torna reativo e pode ser usado como agente ativante, podendo ter uma influência significativa no rendimento na qualidade do material (ZINDAROM *et al.*, 2007).

As principais reações (endotérmicas) que se processam simultaneamente na ativação física com dióxido de carbono são as apresentadas nas equações 5.1- 5.3.



Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas do adsorvente devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado (SOARES, 2001).

5.2 Produção de Óleo Pirolítico

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

O lodo de esgoto doméstico geralmente possui 18% de lipídios, destes 7% são triglicerídeos, também constituídos por ácidos carboxílicos de cadeia longa e hidrocarbonetos (BOOCOOK *et al.*, 1992).

As gorduras e óleos podem ser pirolisados para a produção de combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos e com potencial para substituir os derivados de petróleo (BRESSLER e MAHER (2007). A Figura 5.1 apresenta um mecanismo provável da pirólise dos triglicerídeos (óleos e gorduras).

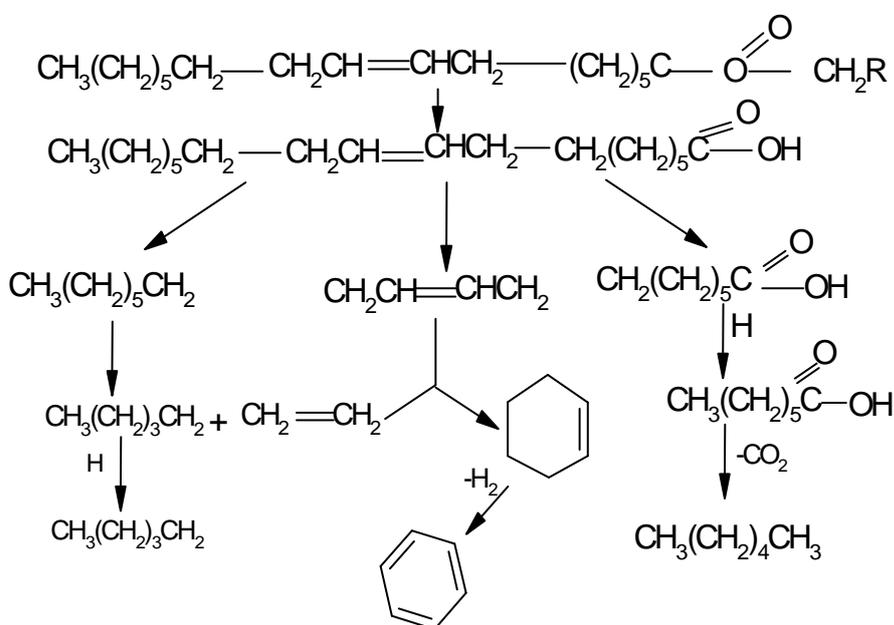


Figura 5.1 –Mecanismo provável de reação da pirólise de triglicerídeos (BRESSLER E MAHER, 2007).

Os mecanismos das reações dos triglicerídeos durante a aplicação de calor podem ser resumidos em (1) pirólise da gordura (300°C), resultando na formação de ácidos graxos e de acroleína; (2) reações de craqueamento (400°C - 500°C), produzindo hidrocarbonetos de cadeia curta (MAHER e BRESSLER, 2007).

Chang e Wan (1947) propuseram o mecanismo completo das reações de pirólise dos triglicerídeos, que incluem 16 tipos de reações, mostradas na Fig. 5.2. As etapas (6) e (11), são as principais responsáveis pela formação dos hidrocarbonetos nos óleos pirolíticos.

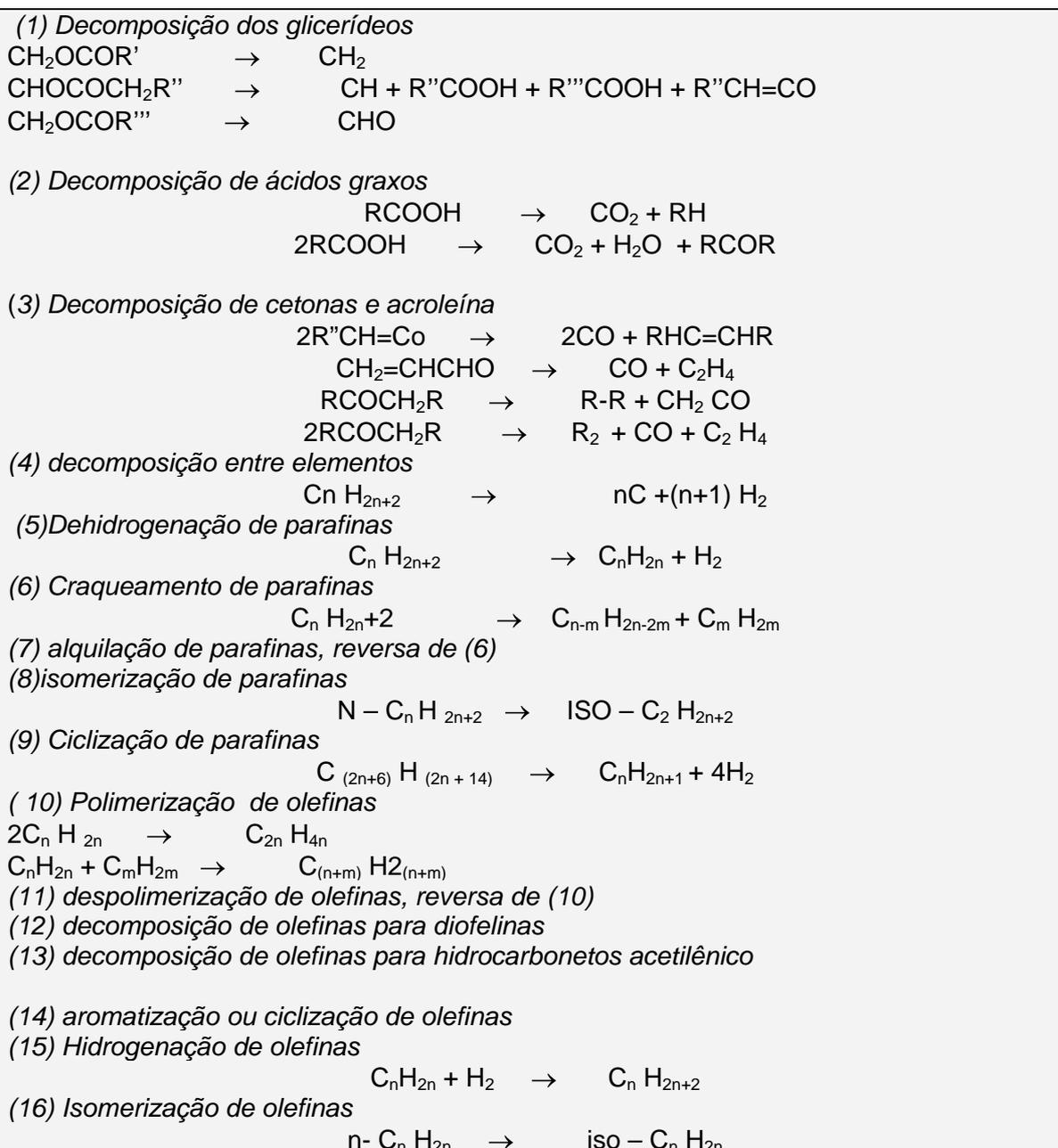


Figura 5.2- Decomposição de triglicerídeos na pirólise (CHANG E WAN, 1947)

Shen e Zhang (2004), realizaram a pirólise de uma mistura de lodo de esgoto (80%) com lixo urbano (20%) a 500°C, e obtiveram 17 % de óleo pirolítico com poder calorífico de 33 MJ/ kg e propriedades similares às do óleo diesel .

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

Porcentuais de conversão e poder calorífico semelhantes, 11% e 37-39 MJ/kg, respectivamente, foram obtidos por Inque *et al.* (1996), que pirolisaram lodo de esgoto (48 % de matéria orgânica), em um reator com capacidade de cinco (5) toneladas/ dia (300°C e pressão 10 MPa).

Yokoyama *et al.* (1987) realizaram pirólise do lodo esgoto utilizando carbonato de sódio, como catalisador (0-5%). As temperaturas variaram de 150- 300°C, em tempo de residência de 0-180 minutos. A produção de óleo ocorreu a partir de 250°C; obtendo-se o melhor rendimento em temperaturas de 275-300°C por 60 minutos.

Shen *et al.* (2003) empregaram um reator de leito fluidizado para a pirólise de lodo (300-600°C), em tempos de residência de 1,5- 3,5 segundos. O melhor rendimento de óleo (30%), ocorreu em 525°C. Tal produto foi caracterizado por CG-MS (e H-RMN) e os resultados são apresentados na Tabela 5.3.

Em outro experimento utilizando fornos de cimento, pirolisaram uma mistura de lodo de esgoto com lixo urbano (80:10:10) lodo de esgoto, lixo e cinzas, respectivamente) em temperaturas de 400 e 550°C durante 20 e 60 minutos. Obtiveram um rendimento máximo de 17.8 % de óleo. Os óleos obtidos em tempos e temperaturas maiores apresentaram menor viscosidade.

As altas temperaturas são preferidas a fim de maximizar o rendimento da fração do gás que, no geral, é mais fácil de armazenar do que a fração do óleo (MENÉNDEZ *et al.*, 2005). A seletividade dos óleos leves aumenta em altas temperaturas, em consequência das reações de craqueamento. Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos leves são preferidos enquanto podem facilmente ser usados como combustíveis (SHEN *et al.*, 2003).

Mocelin (2002) pirolisou lodo da estação de tratamento de esgoto do sistema anaeróbio (RALF) com 40 % de matéria orgânica em temperatura de 300 e 400 °C e tempo de residência de 60 e 120 minutos. O catalisador empregado foi o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Obteve-se 17-23% de óleo.

Os estudos anteriores sobre pirólise do lodo de esgoto sanitário foram realizados apenas em forno elétrico e com leito fluidizado.

Há também a possibilidade de pirolisar em fornos de microondas.

Os fornos de microondas também têm sido uma alternativa de secagem, pirólise e gaseificação em uma única etapa. Os lodos de esgoto são receptores pobres da energia de microondas e para que ocorra a pirólise, é necessário um receptor eficaz. Os receptores mais usados são carvão ou a grafita (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

DOMÍNGUEZ *et al.* (2004) estudaram a pirólise em um forno de microondas usando a grafite como o absorvente, a temperatura utilizada foi 1000 °C (controlada por um pirômetro) e o tempo da ação das microondas na amostra foi de 6 minutos. O lodo também foi pirolisado em forno elétrico convencional empregando temperatura de 1000°C, por aproximadamente 14 minutos. Os rendimentos dos produtos da pirólise do lodo de esgoto dos diferentes fornos são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.3- Composição do óleo de esgoto obtido a 525°C e o tempo de residência do gás de 1,5 s. (SHEN et al., 2003).

Composto	Matéria seca %(óleo)	Composto	Matéria seca% (óleo)
C ₄ H ₈ O	0.17	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	5.4
C ₅ H ₁₀ O	0.38	C ₂₀ H ₃₆ O ₃	5.9
C ₆ H ₁₀ O ₂	0.39	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	6.3
C ₇ H ₁₄ O	0.44	C ₂₂ H ₃₈ O ₃	6.6
C ₈ H ₁₆ O ₂	0.85	C ₂₄ H ₄₂ O ₃	6.7
C ₉ H ₁₆ O ₂	1.0	C ₂₅ H ₄₆ O ₄	6.4
C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1.2	C ₂₇ H ₄₈ O ₅	6.3
C ₁₁ H ₂₂ O	1.4	C ₂₈ H ₅₀ O ₆	5.8
C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.9	C ₃₀ H ₅₄ O ₅	5.3
C ₁₃ H ₂₄ O	2.3	C ₃₁ H ₅₆ O ₇	4.9
C ₁₄ H ₂₂	2.9	C ₃₂ H ₅₈ O ₈	3.9
C ₁₅ H ₂₄	3.3	C ₃₅ H ₆₀ O ₁₀	3.0
C ₁₆ H ₃₀ O ₂	3.7	C ₃₈ H ₆₆ O ₁₂	2.1
C ₁₇ H ₃₀ O ₃	4.3	C ₃₉ H ₆₈ O ₁₄	1.2
C ₁₈ H ₃₂ O ₃	4.8	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₆	0.82

Tabela 5.4 –Produtos do rendimento (% m/m) da pirólise do lodo esgoto usando microondas e forno elétrico (DOMINGUEZ et al., 2004).

	Cinzas % m/m	Aquoso % m/m	Óleo % m/m	Gás % m/m
Microondas	10.1	62.7	3.0	24.2
Forno elétrico	10.4	58.6	0.9	30.1

Os óleos pirolíticos obtidos em forno de microondas são alifáticos e oxigenados com poder calorífico de 35,8 kJ/g, enquanto os obtidos no forno convencional são formados por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e poder calorífico de 36,4kJ/g. (DOMÍNGUEZ et al., 2004). Os óleos tiveram um bom desempenho em motores de ciclo diesel.

Shen et al. (2003) e Doshi et al (2003), também concluíram que o óleo de lodo tem grande potencial para uso em motores de ciclo diesel.

Inguanzo *et al.*, (2001) obtiveram óleo pirolítico em um forno elétrico com temperaturas diferentes (450, 650 e 850°C). Os compostos encontrados foram hidrocarbonetos alcanos de cadeia reta, que apresentam grande poder calorífico.

Doshi *et al.*, (2005) estudaram as propriedades do óleo, tais como seu odor forte (causados por componentes voláteis), e a viscosidade elevada. Concluíram que o elevado teor de oxigênio no óleo induz a instabilização devido a reações de polimerização, o que aumenta a viscosidade do óleo, perdendo valor na comercialização. Para melhorar as características do óleo obtido do lodo de esgoto, formado basicamente de ácidos graxos, foram realizadas reações de esterificação, o que melhorou a estabilidade do produto, reduzindo o odor e a viscosidade em aproximadamente quase quatro vezes. Tais melhorias fazem desse um o utilizável, seguro e de fácil comercialização. Concluíram que a esterificação do óleo de pirólise é um método viável e com potencial econômico.

A empresa ENERSLUDGE, da Austrália produz óleo pirolítico de lodo. A planta tem a capacidade de processar 20 toneladas de lodo por dia, produzindo 200-300 litros de óleo pirolítico por tonelada de lodo seco (DOSHI et al., 2003).

6 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONOSOS E DO ÓLEO PIROLÍTICO

6.1 Adsorção em Adsorventes Carbonosos

As características mais desejáveis dos produtos obtidos são: elevadas porosidades e superfícies ativas.

6.1.1 Adsorção

O processo de acumulação de substâncias que estão em solução sob uma interface sustentável é determinado adsorção (METCALF E EDDY, 2003). O material que está sendo adsorvido é chamado adsorbato e a fase de adsorção é um adsorvente.

Em relação aos adsorventes, para o entendimento do processo de adsorção é fundamental explicar o mecanismo e para isso o termo tensão superficial ou (energia por unidade de área) do sólido.

As moléculas no interior de um sólido são submetidas a forças de mesma intensidade em todas as direções enquanto as moléculas superficiais são submetidas a forças de intensidades diferentes.

A resultante das forças internas é nula somente se outras moléculas, usualmente gasosas ou líquidas, começarem a se fixar na superfície.

As forças de atração são as mesmas responsáveis pela tensão superficial e condensação em líquidos. Estas são relativamente fracas e são chamadas de forças de Van Der Waal's.

Quando na adsorção ocorrem estas forças a adsorção é denominada física e a molécula adsorvida é facilmente liberada da superfície, processo denominado dessorção.

Em contraste a este fenômeno está a quimissorção, que é resultado da interação química com moléculas existentes na superfície do sólido.

As fortes forças estão envolvidas e o processo é irreversível, ou seja, as moléculas originalmente adsorvidas são liberadas da superfície na forma de compostos contendo átomos do adsorvente.

Não existem métodos para se medir a tensão superficial do sólido diretamente. Esta pode ser determinada indiretamente pela área superficial. Por esta razão, a área superficial (porosidade) é uma das principais considerações em adsorção (ORTIZ, 2000).

Dentre os fatores que interferem na adsorção, citam-se os relacionados a seguir.

- As características físicas e químicas do adsorvente: a quantidade e o tamanho dos poros (porosidade), composição química, etc;
- As características físicas e químicas do adsorbato: tamanho molecular, polaridade, composição química, etc;
- Concentração do adsorbato na fase líquida (solução) e
- O tempo de residência do sistema ou tempo de contato.

Á seguir se discorrerá brevemente sobre a importância da porosidade e da química da superfície do adsorvente.

❖ **Porosidade**

A porosidade dos adsorventes carbonosos é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (União internacional de química pura e aplicada) estabelece uma classificação dos poros para carvões, conforme mostrado na Tabela 6.1.

Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro corresponde a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte (Figura 6.1).

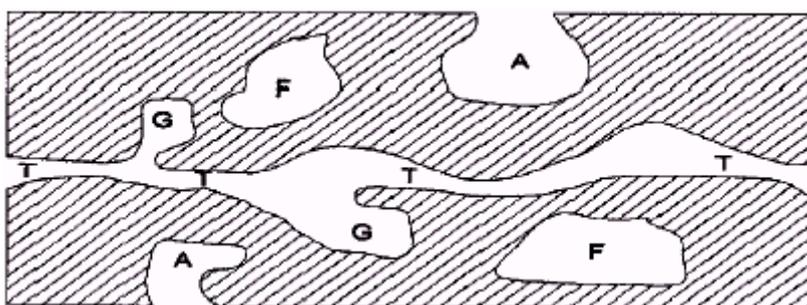


Figura 6.1– Esquema apresentam os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) aberto, (F) fechado, e (G) gaiola.

Tabela 6.1 – Classificação de poros segundo a IUPAC (ORTIZ, 2000)

Tipo de poro	Diâmetro médio (dm)	Função Principal
Microporos	$dm < 2 \text{ nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os microporos são determinados em laboratório empregando a pequena molécula do iodo (I_2).
Mesoporos	$2 \text{ nm} < dm < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas médias, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Os mesoporos são determinados em laboratório empregando a molécula de azul de metileno, que também fornece informações sobre a troca catiônica.
Macroporos	$dm > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e a sua função é servir como meio de transporte para as moléculas.

❖ Química de superfície

Os grupos químicos presentes na superfície do adsorvente são muito importantes no processo de retenção de substâncias sólidas, líquidas e gasosas.

Os adsorventes estão invariavelmente associados com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). Os grupos contendo oxigênio são os mais importantes grupos de superfície.

Considerando o carvão, nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados com altas concentrações de pares de elétrons e exercem um papel significativo na quimissorção do oxigênio.

Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas fisicamente (reversivelmente) ou quimicamente (irreversivelmente) pela superfície. A forma de ligação depende geralmente da temperatura; se a temperatura for aumentada, a quimissorção de oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono, formando os grupos oxigenados da superfície (REINOSO, 1998).

A superfície do carvão pode exibir características químicas ácidas e básicas. As ácidas estão relacionadas às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão.

A química da superfície dos materiais carbonosos determinada pela acidez ou basicidade pode ser alterada quando na fase líquida ou gasosa em tratamento existir agentes oxidantes. Estes tratamentos fixam um certo número de complexos com o oxigênio na superfície do adsorvente, como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, e tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização e aumentando sua densidade de carga superficial (CLAUDINO, 2003).

6.1.2 Isotermas de adsorção

Decorrentes das possibilidades de interação em diferentes níveis, devido às naturezas dos componentes das fases fluidas e dos materiais sólidos adsorventes, os processos elementares de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a operacionalização de processos de separação, em catálise, como técnicas analíticas e em tratamentos de remoção de impurezas e subprodutos.

Caracterizado o potencial de materiais para aplicação como adsorvente, busca-se viabilizar suas aplicações como agentes determinantes nos processos adsorptivos.

Para tais fins orientam-se seus usos em termos de equilíbrio, procurando-se garantir tempos exequíveis de processamento e capacidades adsorptivas significativas para determinadas interações adsorvente - adsorbato.

Dentre os modelos de adsorção, os que mais se aplicam aos fenômenos de adsorção líquido-sólido são os modelos de Freundlich e Langmuir, os quais são apresentados a seguir.

❖ **Modelo de Langmuir**

O modelo de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada superficial monomolecular, que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si.

As equações de Langmuir foram baseadas em adsorção localizada, química em superfície homogênea com ausência de forças de atração entre as moléculas adsorvidas e em monocamadas, considerando-se a adsorção de um único soluto e que um sítio na superfície do adsorvedor pode ser ocupado apenas por uma molécula de adsorbato (ROZADA *et al.*, 2005, ROZADA *et al.*, 2007, PAN *et al.*, 2003). Ou seja, o modelo de Langmuir foi desenvolvido considerando que o adsorvedor possui um número limitado de posições disponíveis na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis sejam ocupados. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos lugares livres.

Utilizando a Equação 6.1, calculam-se as constantes de Langmuir, Q_0 e b . A constante Q_0 (equação 6.2), esta relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo em (mg/g) de adsorvedor, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície, e b (Equação 6.3), está relacionada com a energia livre de adsorção (ROZADA *et al.*, 2005, CALVO *et al.*, OTERO *et al.*, 2003).

As curvas isotérmicas do modelo de Langmuir são obtidas (C_e/q_e) apresentam para muitos casos equação de reta ($y = A + Bx$), que será utilizado nos cálculos para obtenção das constantes de adsorção (ORTIZ, 2000).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$B = \frac{1}{Q_0} \text{ (Coeficiente angular da reta)} \quad \text{Eq. 6.2}$$

$$A = \frac{1}{Q_0 b} \text{ (Coeficiente linear da reta)} \quad \text{Eq. 6.3}$$

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser visualizada em termos práticos por uma constante, denominada fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L (CALVO *et al.*, 2001).

O valor de R_L poderá ser calculado utilizando-se os valores obtidos de Q_0 , b e a concentração do adsorvato presente inicialmente na solução (Equação 6.4). É um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, seu valor corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Para valores de R_L , entre zero e um, o processo de adsorção é considerado favorável, Tabela 6.2 (ORTIZ, 2000 e ROZADA, *et al.*, 2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Tabela 6.2- Limites de valores de R_L para o comportamento de processos de adsorção (ORTIZ, 2000 e ROZADA, et al., 2007).

Valores (R_L)	Tipos de isotermas
$R > 1$	Desfavorável
$R = 1$	Linear
$0 < R < 1$	Favorável
$R < 0$	Irreversível

❖ Modelo de Freundlich

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de adsorvato adsorvido e a concentração do adsorvato na solução, em um modelo empírico.

A isoterma de Freundlich (Equação 6.5) é utilizada para energias superficiais heterogêneas (ROZADA *et al.*, 2005).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.6.5}$$

Onde:

K_F - Constante de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção.

n - Constante de Freundlich, que indica a eficiência do processo de adsorção.

A isoterma de Freundlich é obtida com a construção do gráfico ($q_e \times C_e$), o logaritmo pode ser utilizado como artifício de linearização ($\log q_e \times \log C_e$), onde o coeficiente angular da equação da reta obtida corresponderá a $1/n$ e o coeficiente linear corresponderá a $\log K_F$. O valor de K_F assim obtido é uma indicação da capacidade de adsorção do material adsorvente em estudo, o valor de n deve ser > 1 e quando se encontrar no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável (ORTIZ, 2000)

❖ Produção e ativação de adsorventes carbonosos de lodo de esgoto

Atualmente muita atenção foi dada a pirólise de resíduos para a produção de adsorventes. A pirólise é vantajosa em relação aos outros métodos, pois, reduz o volume de lodo produzindo sólidos que, mesmo podendo conter metais, é resistente a lixiviação natural (GASCÓ *et al.*, 2005).

Gascó *et al.*, (2005) avaliaram o uso de adsorvente da pirólise do lodo de esgoto para a remoção de sódio, potássio, cálcio e magnésio de águas salinas. O adsorvente sem ativação química foi mais eficaz. Em um outro estudo com a mesma finalidade de remoção verificaram que a lixiviação dos metais do adsorvente diminui com o incremento da temperatura da pirólise (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

O resíduo carbonoso obtido da pirólise pode ser usado na adsorção de poluentes gasosos tais como o tolueno, o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de nitrogênio, o dióxido de enxofre, e poluentes líquidos tais como o fenol, tintura, mercúrio etc. (MARTÍN *et al.*, 2003).

A pirólise do lodo de esgoto permite obter adsorventes com área superficial de 100-400 m²g⁻¹, que podem ser usados para a remoção dos compostos orgânicos (MARTÍN *et al.*, 2003). ROZADA *et al.*, 2005 obtiveram adsorventes mesoporosos.

Chen *et al.*, (2002) prepararam adsorvente ativando um lodo de esgoto por digestão anaeróbio com ZnCl₂ e posteriormente fazendo a pirólise a uma temperatura de 500°C por 120 minutos, sob uma atmosfera de nitrogênio. Os adsorventes carbonosos obtidos apresentaram áreas elevadas de microporos e mesoporos e também elevadas capacidades para a adsorção de fenol e tetracloreto de carbono. Os adsorventes carbonosos tendo como precursor o lodo de esgoto apresentaram propriedades físicas e químicas diferentes dos carvões ativados disponíveis comercialmente, como pode ser observado na Tabela 6.3, em relação às cinzas verifica-se que o lodo possui mais material inorgânico que o carvão ativado comercial, por isso a capacidade de retenção deve ser diferente em comparação ao adsorvente obtido de lodo de esgoto sanitário.

Tay *et al.* (2001) realizaram uma comparação entre o lodo aeróbio e o anaeróbio, precursores usados na obtenção de adsorventes carbonosos. Na Tabela 6.4 os resultados obtidos mostram que o lodo aeróbio apresenta maiores teores de

carbono e de cinzas, fornecendo melhores adsorventes com maiores capacidades de adsorção, porém são mais perigosos e o seu manuseio é difícil.

A pirólise de lodo aeróbio e anaeróbio (1 hora, 450°C) e ativação ao ar (4 horas a 275°C) fornece adsorventes carbonosos contendo 43.4 e 38.6 % de rendimento, respectivamente. As áreas superficiais dos adsorventes de lodo após ativação aumentaram de 16 a 102 m²g⁻¹ para o aeróbio e de 81 a 105 m²g⁻¹ para o anaeróbio. Tais resultados mostraram que a pirólise do lodo de esgoto usado em baixas temperaturas e a ativação ao ar pode ser uma rota alternativa interessante para a síntese de baixo custo e uma alternativa ambiental sustentável de adsorventes (MÉNDEZ *et al.*, 2005).

Tabela 6.3.- Resultados da análise elementar do adsorvente carbonoso de lodo (CHEN *et al.*, 2002)

	C (%)	H(%)	N (%)	Si (%)	Cinzas (%)
Resíduo carbonoso	39,9	1,9	4,4	7.9	37,4
Carvão ativado comercial (CAP)	88,0	0,5	0,5	-	3 - 4

Tabela 6.4- Propriedades de dois tipos de lodo - quantidade CHN e cinzas (% peso seco) (TAY *et al.*, 2001).

	C(%)	H (%)	N (%)	Cinzas (%)
Aeróbio	36,5	5,8	5,3	30,0
Anaeróbio	32,0	5,1	5,5	34.6

Zhang *et al.*, (2005) observaram que os adsorventes carbonosos de lodo ativados quimicamente com ácido sulfúrico, fosfórico e cloreto de zinco são muito eficientes na remoção de mercúrio.

Menéndez *et al.*, (2005) ao pirolisarem lodo de esgoto em forno de microondas e forno elétrico observaram que o primeiro foi mais eficiente e que causa uma redução ligeiramente mais elevada no volume do resíduo. O adsorvente carbonoso obtido em forno de microondas é menos poroso e mais resistente à lixiviação de substâncias orgânicas e de metais pesados.

Rio *et al.*, (2005) otimizaram as condições experimentais de ativação do adsorvente carbonoso com ácido sulfúrico em 700°C e 145 minutos.

O resíduo carbonoso obtido é poroso e microcristalino, podendo ser ativado. Na ativação química o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e outros sais minerais como cloreto de zinco (ZnCl₂), são usados para aumentar a área superficial. Apesar de atrativa a ativação química não é ambientalmente sustentável, devido aos resíduos de ácido (MÉNDEZ *et al.*, 2003 e OTERO *et al.*, 2003). Devido a isto, Mendez *et al.*, (2003) e Otero *et al.*, (2003) realizaram a ativação física do adsorvente, empregando ar em baixas temperaturas.

Os produtos resultantes da pirólise do lodo de esgoto fornecem adsorventes com área superficial de até 200 m²/g (BAGREEV *et al.*, 2001).

A ativação do adsorvente com cloreto de zinco faz com que a área superficial atinja até aproximadamente 550 m²/g (ZHAI *et al.* 2004, RIO *et al.*, 2005). Com ácido sulfúrico a área atinge até 400 m²/g (ZHANG *et al.*, 2005).

Zhai *et al.*, 2004 estudou a pirólise usando uma mistura de lodo e outros materiais carbonosos com vistas a produzir adsorventes mais porosos.

Ros *et al.*, (2006) empregaram hidróxidos alcalinos (hidróxido de sódio e de potássio) para a ativação do lodo de esgoto obtendo-se excelentes resultados, ou seja, área superficial de 1.700 m²/g, quando empregado o hidróxido de potássio.

As Tabelas 6.5 e 6.6 apresentam um sumário dos vários trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 6.5 - Resultados da produção de adsorventes usando como precursor o lodo de esgoto (Autoria própria).

Fonte	Pirólise	Ativação	Caracterização adsorvente	Resultados
Martin et al., (2004)	Forno de cama fluidizada 15°C por minuto. T. final 700°C p/ 30 min.	H ₂ SO ₄	Adsorção de fenol e nitrogênio	A ativação com o ácido sulfúrico melhorou o desempenho da adsorção.
Rozada et al., (2005)	Sem ativação e H ₂ SO ₄ 400°C até 650°C p/ 30 min.	H ₂ SO ₄ ZnCl ₂	Adsorção, Textura, polaridade e área superficial.	O material ativado com ZnCl ₂ e sem ativação-removem poluentes com peso molecular elevado.
Rio, S et al., (2001)	TGD E TG 600°C e 800°C	H ₂ SO ₄	Área superficial, porosidade, grupos funcionais, pH, teste adsorção e análise elementar.	Adsorventes ativados com 1,5 g H ₂ SO ₄ e 1 g lodo a 700°C por 145 minutos forneceram os melhores resultados.
Méndez et al., (2005)	Duas temperaturas finais utilizadas 650°C e 450°C, taxa de aquecimento 15°C por minuto.		Cinzas e lixiviação.	Lixiviação do metal diminuiu com o aumento da temperatura.
Calvo et al., (2001)	Taxa de aquecimento 15°C / min. até Temperatura final 625°C	H ₂ SO ₄	Textura e testes de adsorção	Bons resultados de adsorção com o azul metileno.
Bragreev et al., (2001)	Material pirolisado em várias temperaturas entre 400°C e 950°C.	-	Teste de adsorção nitrogênio.	Bom adsorvente para gases ácidos.

Tabela 6.5- Continuação

Otero et al., (2003)	-	H ₂ SO ₄	Textura, porosidade e teste de adsorção.	Remoção de compostos orgânicos, porém necessita mais estudos.
Inguanzo et al., (2003)	Forno elétrico em temperaturas 450, 650 e 850 °C com taxa de aquecimento de 60°C p/ min.	Ar e CO ₂	Porosidade	A reatividade do material carbonoso depende da temperatura da pirólise.
Menéndez et al., (2005)	Microondas 1000°C e forno elétrico	-	Morfologia e teste de adsorção	Textura porosa. Bons resultados para microporosidade e áreas superficiais.
Chen et al., (2003)	Incinerador 700°C por 3 horas.	-	Morfologia, capacidade troca de cátion, pH (ponto zero de carga)	Remoção de cobre superior a 98%.
Méndez et al., (2005)	Forno vertical TG taxa de aquecimento 10°C p/ minuto. Temperatura final 450°C por 1 h.	Ar	PH, Carbono total e adsorção	Isotermas de Adsorvente não solúvel em água. Bom resultado em remoção de metal de água.
Xiaoge et al., (2002)	Forno vertical estacionário taxa de aquecimento 15°C p/ min. Temperatura final 500°C por 2 horas.	Cloreto de zinco	de Área superficial, morfologia, carbono, hidrogênio e nitrogênio, acidez, basicidade, cinzas e grupos funcionais e isotermas.	porosidade, Mais oxigênio do que carvão comercial, e adsorção similar de alguns compostos com o carvão comercial.(fenol e tetracloreto).

Tabela 6.5- Continuação

Tay et al., (2001)	Forno vertical estacionário, taxa de aquecimento de 10°C/ min temperatura final 650°C p/ 2 horas.	Área superficial, porosidade e teste de adsorção.	Remoção fenol 57,99% e área superfície 867,61 m ² g
Gascó et al., (2005)	Forno elétrico 3°C min ate temperatura final 450°C	Umidade pH carbono total, sódio, potássio e cálcio.	Bons resultados sem ativação não requerendo ativação química por ácidos minerais.
Zhang et al., (2005)	Tubo quartzo e taxa de aquecimento de 10°C min com T. Final 650°C p/ 30 min.	Área superficial, isoterma de adsorção, porosidade carbono, nitrogênio e hidrogênio, pH carbono total e morfologia.	Remoção de mercúrio por adsorção de afinidade. A qualidade do carvão aumenta com a ativação química.
Martin et al., (2003)	Forno de cama fluidizada 15°C min. T. final 700°C p/ 30 min.	Área superfície, porosidade, isotermas de adsorção e pH.	Insolúvel em água, adsorção nitrogênio 203 m ² g ⁻¹

Tabela 6.6 - Resultados da produção de adsorventes usando como precursor o lodo de esgoto para produzir óleo (Autoria própria).

Fonte	Pirólise	Caracterização óleo	Resultados
Shen et al., (2003)	Baixa temperatura 400-550°C, tempo de retenção 20 a 60 min.	Valor calorífico e Viscosidade.	Rendimento de 22% na temperatura de 550°C há 20 minutos, o lixo aumenta o rendimento e reduz a viscosidade. A cinza do lodo mostra características catalíticas.
Shen et al., (2004)	Forno de leito fluidizado	Cromatografia gasosa e NMR-H	Rendimento de 30% 525°C, tempo residência gás, o óleo possui anéis aromáticos e hidrocarbonetos com grupos funcionais OH
Dominguez et al., (2003)	Microondas uso de grafita como absorvente 800 a 1000°C e forno elétrico para comparação	Cromatografia gasosa e espectrômetro de massa	Comparação do forno elétrico para microondas, resultados melhores para o microondas em relação a PAHS, ou seja, menos formação destes.
Doshi et al., (2005)	Esterificação	Propriedades físicas e elementares e Cromatografia.	A esterificação melhorou a qualidade do óleo obtido.
Yokoyama et al., (1986)	Autoclave 300°C catalisador carbonato de sódio	Poder calorífico	A pressão exerce efeito sobre o rendimento.
Dumpelmann et al., (1991)	Leito fluidizado		Óleo pesado com valor calorífico aproximado de 30MJ - 1
DOMINGUEZ (2004)	Forno microondas 6 minutos absorvente grafita e forno elétrico 1000°C	Cromatografia gasosa e espectrômetro de massa	Microondas podem ser utilizado par a secagem, óleos obtidos do forno de microondas são mais alifáticos e oxigenados, e com menos riscos poluentes do que do óleo do forno elétrico.

❖ Caracterização dos adsorventes carbonosos de lodo de esgoto

A caracterização do carvão é geralmente realizada empregando a área superficial e a estrutura do poro.

A área de superfície específica pode ser calculada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). (RIO *et al.*, 2001, TAY *et al.*, 2001, CHEN *et al.*, 2002, MARTIN *et al.*, 2003, INGUANZO *et al.*, 2003, OTERO *et al.*, 2003, ZHANG *et al.*, 2005).

A morfologia do adsorvente pode ser verificada empregando um microscópio eletrônico de varredura (MEV).(TAY *et al.*, 2001, PAN *et al.*, 2003, ZHANG *et al.*, 2005).

O teor de cinzas pode ser determinado empregando os métodos padrão de APHA-AWWA-WEF (APHAWWA-WEF, 1995) e os componentes metálicos presentes podem ser determinados empregando-se (a) um espectrômetro com plasma indutivamente acoplado (ICP) para o zinco, cobre, cromo e o cádmio e (b) um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (G-AAS) para o Pb e o Ni, em baixíssimos teores (CHEN *et al.*, 2002).

A estimativa qualitativa dos grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes pode ser realizada empregando-se um espectrômetro de infravermelho – transformada de Fourier (FT-IR).(RIO *et al.*, 2001, TAY *et al.* 2001, CHEN *et al.* 2002), ou ainda empregando-se a análise quantitativa dos grupos funcionais de superfície contendo oxigênio usando-se o método de neutralização.(CHEN *et al.*, 2002).

Para verificar a eficiência de adsorção podem ser usados os modelos de isotermas. (TAY *et al.*, 2001, CALVO *et al.*, 2001, CHEN *et al.*, 2002, MENÉNDEZ *et al.*, 2005, MENDEZ *et al.*, ROZADA *et al.*, 2005 e ZHANG *et al.*, 2005).

6.2 Óleo pirolítico de lodo de esgoto

O óleo pirolítico apresenta elevado nível de complexidade (YOKOYAMA *et al.* 1987 e DOTE *et al.*, 1992) e muitos são os métodos usados para a sua caracterização. A seguir serão mencionados alguns trabalhos empregando técnicas variadas.

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa GC/MS é uma técnica muito usada na análise dos óleos pirolíticos.

As separações cromatográficas são realizadas empregando-se dois procedimentos; a derivação e a extração seletiva de analitos específicos.

Na derivação os produtos da pirólise são modificados para melhorar seu comportamento na separação em coluna. Os compostos polares geram picos largos e assimétricos quando analisados em uma coluna não-polar. Esses picos dificultam a identificação e reduzem o número dos compostos identificados. Os agentes de derivação reagem com os grupos polares, reduzindo a polaridade do produto e melhorando conseqüentemente a separação cromatográfica.

Outra maneira de se melhorar a identificação química é promover o preparo da amostra antes da análise cromatográfica empregando um cromatógrafo gasoso (CG).

A cromatografia líquida preparativa faz a separação de compostos específicos. Por exemplo, a extração da fase contínua é usada para remover os compostos polares e a mistura é analisada então usando-se uma coluna não polar. Similarmente, a extração da fase contínua pode também ser usada para remover os compostos não polares e então a análise poderia ser executada usando-se uma coluna polar (FULLANA *et al.*, 2005).

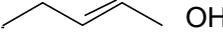
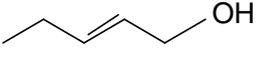
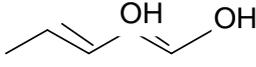
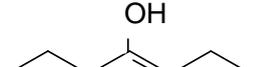
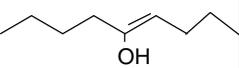
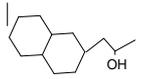
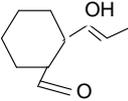
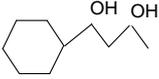
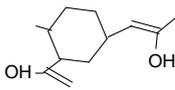
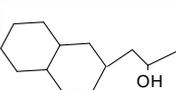
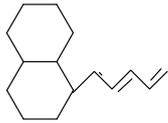
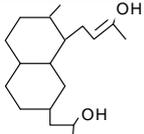
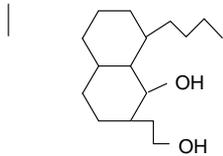
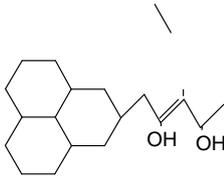
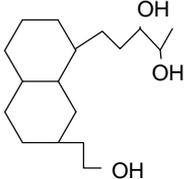
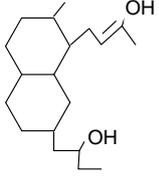
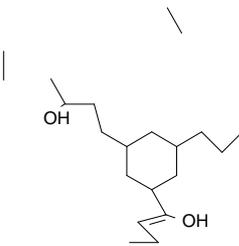
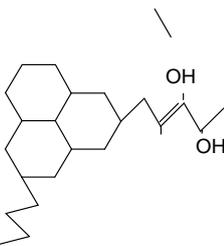
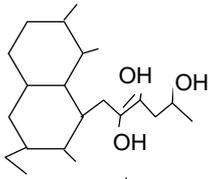
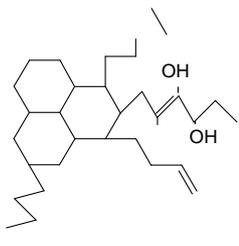
Alguns métodos de cromatografia líquida preparativa, usados no fracionamento do petróleo e do carvão mineral, também podem ser usados para o óleo pirolítico, entre estes citam-se A.B.N (ácido, bases e neutros) - Tabela 6.7 e o PLC-8 (cromatografia líquida preparativa) (MOCELIN, 2002); ambos preparam a amostra para análise posterior por cromatografia gasosa.

Tabela 6.7- Compostos identificados em cada fração Dote *et al.*, (1992).

Fração	Compostos
Ácidos	Compostos fenólicos: fenol, cresol, dimetilfenol, etilfenol, etil-metil-fenol.
Bases	Piridinas, pirazinas, quinolinas, aminas, e amidas.
Neutros	Alcanos, alcenos, alcinos, compostos alicíclicos, álcoois, cetonas, compostos contendo enxofre e compostos heterocíclicos contendo oxigênio e compostos nitrogenados.

SHEN *et al.*, (2003) analisaram um óleo obtido em um leito fluidizado usando GC-MS e H NMR onde foi verificado que a estrutura do óleo do lodo de esgoto é composta de grupos aromáticos com um a três anéis aromáticos conectados por hidrocarbonetos de cadeia longa e reta, contendo grupos hidroxilas. A Tabela 6.8 mostra os compostos tipicamente encontrados no óleo pirolítico, analisados por RMN-H.

Tabela 6.8- Estruturas típicas das partes principais do óleo do lodo de esgoto detectado por cromatografia gasosa - espectrômetro de massa (SHEN et al., 2003).

 C_4H_8O	 $C_5H_{10}O$	 $C_6H_{10}O_2$	 $C_7H_{14}O_2$
 $C_8H_{16}O_2$	 $C_9H_{16}O_2$	 $C_{11}H_{18}O_3$	 $C_{11}H_{22}O_2$
 $C_{12}H_{20}O_2$	 $C_{13}H_{24}O$	 $C_{14}H_{22}$	 $C_{15}H_{24}$
 $C_{16}H_{30}O_2$	 $C_{17}H_{30}O_3$	 $C_{18}H_{32}O_3$	 $C_{19}H_{30}O_2$
 $C_{20}H_{36}O_3$	 $C_{21}H_{38}O_2$	 $C_{22}H_{38}O_3$	 $C_{25}H_{46}O_4$

❖ **Uso do óleo pirolítico como combustível**

As propriedades físico-químicas que são rotinamente usadas para definir a qualidade de um óleo combustível são o poder calorífico, o ponto névoa, o ponto de fluidez, a densidade específica, a viscosidade, a destilação, o ponto de fulgor, o calor de combustão, o teor de água e sedimento, o teor de cinzas, o carbono residual e o índice cetano (BAHADUR *et al.*, 1995 e MAYER e BRESSLER, 2007). Neste trabalho será dada ênfase ao poder calorífico, que é uma das prioridades mais importantes do combustível (THIPKHUNTHOD *et al.*, 2005).

Poder calorífico representa a quantidade de calor liberado durante a combustão por unidade de massa (VLASSOV, 2001).

Para esses óleos pirolíticos de lodo sejam considerados combustíveis podemos definir que são todas substâncias capazes de reagir com o oxigênio e liberar energia térmica, os combustíveis atualmente, mas utilizados são os combustíveis orgânicos, e dentre estes, os hidrocarbonetos (VLASSOV, 2001) onde suas.

As frações obtidas do PLC-8 podem ser também serem dispostas de acordo com outras classificações usadas na literatura para o fracionamento dos produtos liquefeitos de carvão. Como mostrada na Tabela X55.

Tem várias formas de verificar o poder calorífico é determinado experimentalmente em laboratórios usando-se um calorímetro ou através de sua composição elementar, onde a sua porcentagem de cada elemento como a fórmula de Dulong.

A umidade influencia na qualidade do combustível, quanto maior a umidade menor o poder calorífico (VLASSOV, 2001).

6.9 apresenta as propriedades do pirolítico de (BAHADUR *et al.*, 1995). Nesta tabela verifica-se que tanto quanto o óleo de canola como o de lodo possui propriedades muito parecidas com o do óleo diesel podendo ser utilizados em motores similares.

Tabela 6.9 – Comparação entre óleo de lodo de esgoto, Canola e Diesel (BAHADUR et al., 1995)

Propriedades	Hcarboneto liquido L.E.Óleo	Óleo de Canola	ÓleoDiesel
Densidade a 15,6°C	0,8325	0,8310	0,8520
Destilação. °C			
IBP	62	60	165
10%	91	90	203
20%	155	130	217
50%	250	243	251
90%	330	322	306
95%	335	325	308
Índice Cetane index	48,9	47.5	42,8
Heat of combustion			
kJ/g	46,18	46,00	45,89
kJ/mL	38,38	38,19	39,06
Ash, mass%	0,01	0,01	0,02

7 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 7.1 apresenta um diagrama esquemático mostrando as etapas principais do trabalho experimental.

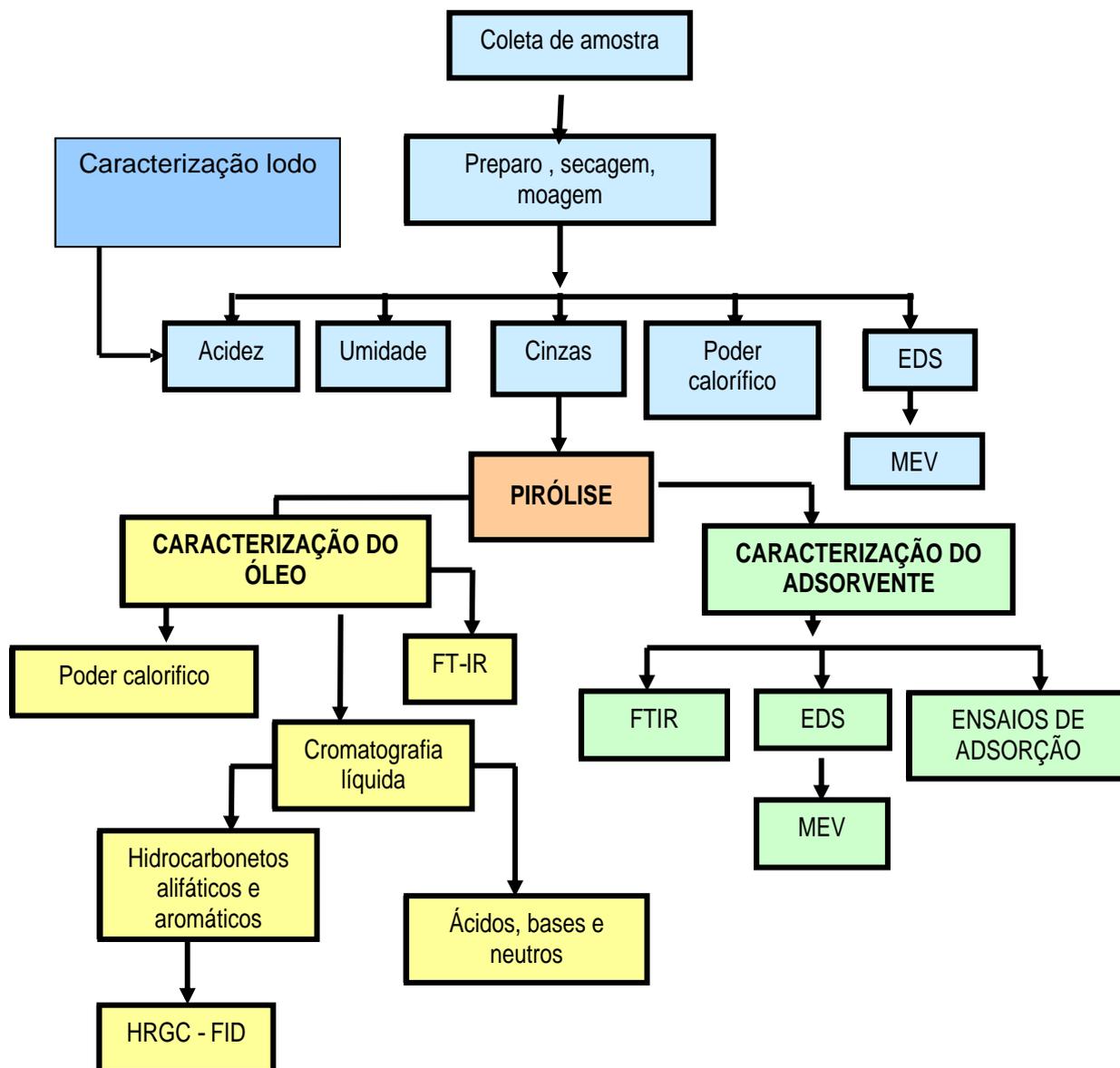


Figura 7.1 Diagrama esquemático mostrando as principais etapas do trabalho experimental.

7.1 Materiais e reagentes

Os principais reagentes e materiais empregados estão relacionados a seguir; carbonato de sódio, diclorometano, tolueno, hexano, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, ácido acético, ácido fórmico, azul de metileno, iodo metálico, hidróxido de potássio, tiosulfato de sódio, éter etílico, ácido clorídrico, sílica, álcool metílico e isopropílico, cápsula de porcelana, cadinho, kitassato, pipeta de Pasteur, filtro de placa porosa, Bastão de vidro e acrílico, espátula, Solução tampão, Becker, pipetas graduadas e volumétricas, funil de vidro, buretas, conexão, condensador, provetas, dessecadores.

Equipamentos

Os equipamentos mais empregados foram os relacionados à seguir: sistema de pirólise (item 7.3.1), estufa, balança analítica, moinhos de facas, mufla, manta elétrica, pH metro, agitador, capela, bomba de vácuo, espectrômetro de ultravioleta e mesa agitadora do tipo *shaker*, Microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM-6360, Espectrômetro de infravermelho Jasco modelo 4200 e bomba calorimétrica .

7.2 Coleta e Preparo das Amostras

7.2.1 Coleta de amostra

O lodo de esgoto sanitário aeróbio foi coletado na estação de tratamento de esgoto – Belém, localizada no bairro Boqueirão na cidade de Curitiba. O lodo é do tipo secundário, retirado antes do processo de calagem e secagem (Figura 7.2).



Figura 7.2 - Processos conduzidos na ETE-Belém: Secagem mecânica e calagem e abaixo área de cura (exposição para descontaminação)

7.2.2 Preparo da amostra

O lodo foi inicialmente seco por uma semana em local arejado, à sombra e, posteriormente a secagem em uma estufa a $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,05$ por 30 horas, observado na curva de secagem realizada experimentalmente.

O lodo seco foi moído em moinho de facas e passado completamente em uma peneira com malha de 50 mesh (0,153 mm).

A Figura 7.3 apresenta a amostra de lodo de esgoto aeróbio seco e pulverizado, usado nos experimentos.

As caracterizações realizadas na amostra de lodo de esgoto secas e pulverizadas estão descritas a seguir:



Figura 7.3 - Amostra de Lodo de esgoto aeróbio pulverizado, preparado para os ensaios de pirólise.

❖ Índice de acidez (pH)

Neste trabalho o pH foi determinado pela concentração de íons de Hidrogênio (H^+) presente no lodo de esgoto aeróbio. Quanto menor o pH de uma substância, maior a concentração de íons H^+ e menor a concentração de íons OH^- . Esta análise foi realizada de acordo com a literatura (STANDART METHODS, 2005).

❖ Teor de umidade

Neste trabalho utilizou-se o ensaio de teor de umidade para verificar a quantidade de água contida no lodo de esgoto após sua preparação, esta análise foi realizada segundo o método recomendado pela literatura (STANDART METHODS, 2005).

❖ Teor de cinzas e sólidos voláteis

O teor de cinzas é o resíduo que resulta quando a parcela carbonácea é carbonizada, e os sólidos voláteis são a quantidade volátil de material sólido existente no material em estudo (lodo de esgoto sanitário e do carbonato de sódio). Para verificação destes teores a metodologia utilizada foi conforme STANDART METHODS (2005) (cinzas) e ASTM D1796 (sólidos voláteis).

❖ Poder calorífico

O poder calorífico foi determinado na amostra de lodo para verificar a capacidade que tem estes materiais de gerar calor quando postos em combustão. Este ensaio foi realizado conforme ASTM D240 (calor de combustão de combustíveis hidrocarbonetos líquidos com bomba calorimétrica). Realizado na TECPAR.

❖ Análise morfológica (MEV) e Química da superfície (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de ERE - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a

amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

7.3 Pirólise lodo de esgoto sanitário

7.3.1 Equipamento

A pirólise foi realizada em um equipamento cedido pelo Laboratório de Cromatografia da USP (São Carlos). Tal aparato é constituído fundamentalmente de um reator com capacidade de 50 mL acoplado a um sistema de agitação e um forno com sistema de aquecimento que opera até uma temperatura de 900° C (Figura 7.4).

(a)



(b)

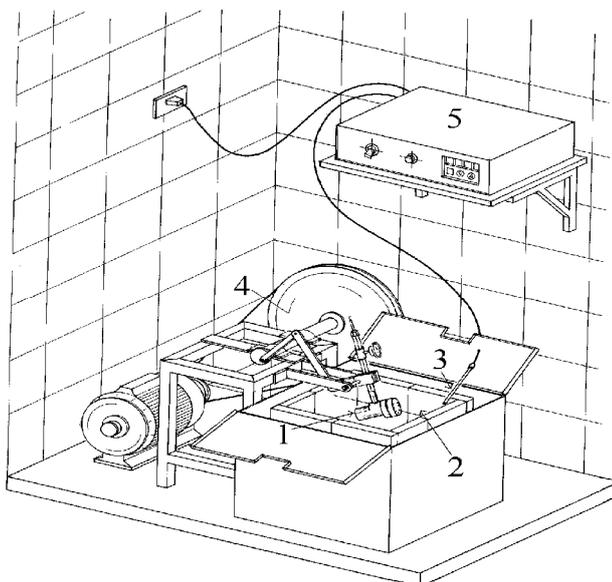


Figura 7.4 –.(a) fotografia do reator utilizado para realizar a pirólise do lodo de esgoto. (b) Sistema de pirólise constituído de: 1. reator; 2. forno; 3. termopar; 4. sistema de agitação; 5. controlador de temperatura

7.3.2 Procedimentos Gerais – Pirólise do lodo de esgoto seco e pulverizado

Os procedimentos gerais empregados na pirólise do lodo de esgoto sanitário são mostrados na Figura 7.5

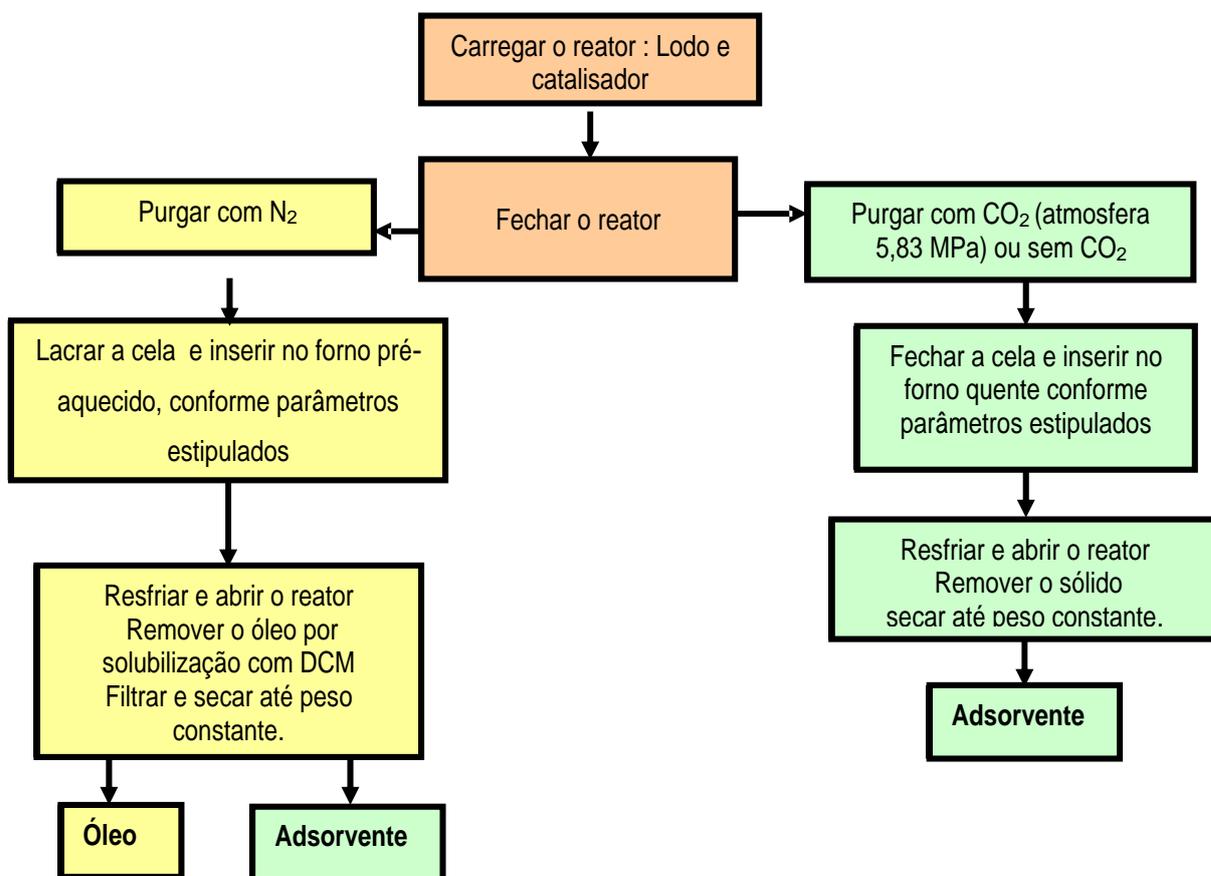


Figura 7.5 – Procedimentos gerais empregados na pirólise do lodo de esgoto.

7.3.3 Pirólise do lodo de esgoto - Produção de adsorventes

A pirólise do lodo de esgoto visando a produção de adsorventes foi realizada em reator fechado empregando-se como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3), sob vácuo e em atmosfera de dióxido de carbono (5,83 MPa).

Inseriu-se no reator de pirólise 5,00 g de lodo seco e 0,25 g de carbonato de sódio, que posteriormente teve a entrada principal selada. Através da saída lateral removeu-se o ar presente no interior do reator usando uma bomba de vácuo. O reator foi purgado e pressurizado com dióxido de carbono (5,83 MPa), tendo a saída lateral lacrada.

O reator de pirólise devidamente carregado foi inserido no forno previamente aquecido até as temperaturas e tempos reacionais estipulados para os experimentos em um planejamento fatorial 2^2 , conforme mostrado na Tabela 7.1.

Transcorrido o tempo reacional, o reator foi removido do forno e resfriado em água corrente.

A abertura do reator (em capela) foi realizada inicialmente empregando-se a saída lateral, devido à necessidade da liberação de gases formados durante o processo de degradação térmica. Posteriormente a entrada principal também foi aberta e os produtos removidos para recipientes secos e pesados.

Os produtos obtidos foram secos em estufa até pesos constantes e quantificados gravimetricamente.

Além dos ensaios de pirólise, no mesmo equipamento também foi realizada a combustão do lodo (degradação térmica em atmosfera oxidante) a 700°C durante 30 minutos, com vistas à determinação do teor de cinzas.

Tabela 7.1 - Planejamento Fatorial 2^2 , duas variáveis em dois níveis, usados nos experimentos de pirólise do lodo de esgoto sanitário aeróbio para obtenção de material adsorvente.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	inferior (-1)	superior (+1)	
(T) temperatura (°C)	500	700	
(t) Tempo (min)	30	60	
	Experimento	T	t
Vácuo	V70030	+1	-1
	V70060	+1	+1
	V50030	-1	-1
	V50060	-1	+1
Dióxido de Carbono (CO₂)	C50060	-1	+1
	C50030	-1	-1
Pressão = 5,83 MPa	C70030	+1	-1
	C70060	+1	+1

7.3.4 Pirólise do lodo de esgoto - Produção de óleos combustíveis

Uma amostra de 5,00 g de lodo preparado e 1,00 g de catalisador (carbonato de sódio) foram inseridas no reator, que em seguida foi lacrado. O ar remanescente no interior da cela foi removido com o auxílio de uma bomba de vácuo, purgando-se com Nitrogênio em seguida (2 vezes) . Fechou-se o lacre do braço do reator, observou-se se havia ou não algum tipo de vazamentos e o reator foi inserido no forno, observando-se as condições estipuladas na Tabela 7.2.

Transcorrido o tempo reacional o reator foi removido do forno e colocada em banho de água corrente, visando a interrupção da reação química através do resfriamento. O reator foi aberto em capela com exaustor, devido à formação de gases no processo.

Após a abertura do reator os produtos foram removidos com diclorometano (DCM) e filtrados em funil de placa cerâmica de porosidade média.

O filtrado (óleo pirolítico solubilizado em DCM) foi concentrado em capela, seco até peso constante e determinado gravimetricamente (% de rendimento em óleo). O produto sólido (resíduo no funil) também foi seco até peso constante e determinado gravimetricamente (% de rendimento) e foi utilizado para realização de ensaios de caracterização para sua utilização como adsorvente.

Tabela 7.2- Condições utilizadas para obtenção de óleo de lodo de esgoto sanitário.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	inferior (-1)	superior (+1)	
(T) temperatura (°C)	350	400	
(t) Tempo (min)	60	120	
	Experimento	T	t
Nitrogênio (N₂)	N400120	+1	+1
	N40060	+1	-1
	N350120	-1	+1
	N35060	-1	-1

7.4 Caracterizações dos produtos obtidos da pirólise: adsorventes e óleos

Os adsorventes foram caracterizados empregando-se análise morfológica, química de superfície, análise estrutural e testes de adsorção.

No óleo obtido realizou-se para sua caracterização ensaio de poder calorífico, determinação de hidrocarbonetos e fracionamento de ácidos, bases e neutros.

7.4.1 Poder calorífico

O poder calorífico foi determinado na amostra do óleo obtido na pirólise para verificar a capacidade que tem estes materiais de gerar calor ao realizar a sua combustão. Este ensaio foi realizado conforme ASTM D240 (calor de combustão de combustíveis hidrocarbonetos líquidos com bomba calorímetro). Esta análise foi realizada pelo TECPAR.

7.4.2 Análise morfológica (MEV) e Química da superfície (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas, neste trabalho de microscopia de varredura foi utilizada para o lodo de esgoto e para o material adsorvente. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletido e coletado por um detector que converte este sinal em imagem de ERE - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

As análises foram gentilmente realizadas pelo Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. O equipamento empregado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM-6360, com ampliações de 1000x e 7500x, com um espectrômetro de energia dispersiva de raio-X (EDS) acoplado.

Inicialmente as amostras foram fixadas em um suporte de alumínio com uma fita de cobre (Figura 7.6) e realizadas as análises químicas usando-se o EDS. Posteriormente as amostras foram metalizadas com ouro em um metalizador Balzers modelo SCD 030 para tornarem-se condutoras (ouro) e analisadas em Microscópio

Eletrônico de Varredura. Com EDS realizaram-se análises pontuais e gerais da superfície dos seguintes materiais: C.A.P, L.E.S, V70060, V50030, V50060, C50060, C70030, C70060 e N40060 em uma imagem de 500x 15 KV.



Figura 7.6 - Amostras do lodo e dos adsorventes preparadas para análise usando EDS-MEV.

7.4.3 Análise Estrutural (FT-IR)

Os espectros foram analisados pelo método ATR (Refletância total atenuada) em cristal de SeZn (Selenito de zinco) contra branco do ar. Os óleos foram analisados em solução (sem concentração conhecida) em diclorometano contra branco de diclorometano. Os espectros dos adsorventes foram tratados com redutor de ruído e tiveram a linha base levemente ajustada. Os espectros dos óleos não sofreram tratamento, ou seja, estão como gerados.

As amostras do adsorvente de 700°C / 60 minutos/ gás carbônico e do óleo foram preparadas usando 1,0 mg de amostra para 0,5 g de brometo de potássio e os espectros foram gerados em um equipamento JASCO modelo 4200, de 4000 a 650 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ de resolução, 64 varreduras. O branco foi obtido imediatamente antes de cada amostra e não um branco para todas as amostras.

As análises foram gentilmente disponibilizadas pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

7.4.4 Capacidade de retenção a superfície – Adsorção

➤ Mesoporosidade – Número de azul de metileno (ASTM D2652/76)

O valor de azul de metileno foi determinado onde empregou-se a quantidade de 0,5 g em vez de 1 g, uma adaptação da norma ASTM, para determinação do valor de azul de metileno do carvão ativado. Este método tem por objetivo determinar a capacidade de adsorção do carvão ativado frente a uma solução com concentração do corante igual a 1,2 g/L, bem como é um indicativo da capacidade adsorptiva do material para moléculas de dimensões (médias) similares à do azul de metileno.

Inicialmente construiu-se uma curva de calibração com diluições da solução de azul de metileno, empregando-se as concentrações relacionadas a seguir: 0,4, 0,6, 0,8, 1, 1,4, 1,6, 1,8, 2, 3, 4, 5 e 6 mg/L. As leituras foram realizadas em um Espectrômetro de UV-Vis Cary 50 em um comprimento de onda de 624 nm. O gráfico obtido, assim como a equação de ajuste para os dados experimentais estão apresentados na Figura 7.7

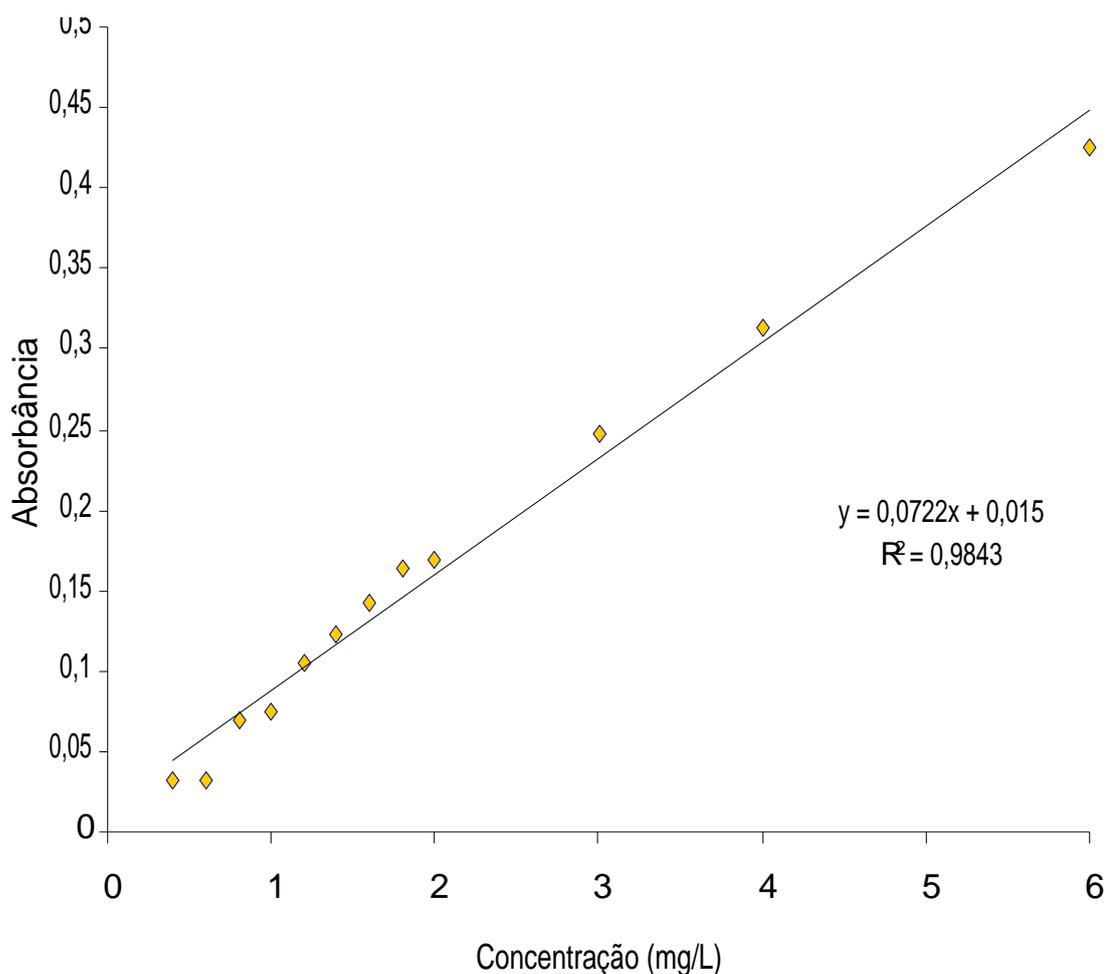


Figura 7.7 - Curva de calibração de azul de metileno para o cálculo puntual de adsorção em 30 e 60 minutos.

✓ **Ensaio puntuais**

Nos ensaios puntuais empregaram-se 0,5 g de adsorvente (ar, V70030, V70060, V50030, V50060, C50060, C50030, C70030, C70060) em 200 mL de solução de azul de metileno com concentração de 57 mg/l (obtida por diluição da solução mãe) em tempos de contato de 30 e 60 minutos.

A massa do adsorvente e a solução foram inseridas em um erlenmeyer, que posteriormente foram agitadas em uma mesa agitadora do tipo Shaker (121 rpm), na temperatura de 25°C, e nos tempos de contato referenciados anteriormente. Posteriormente as amostras foram filtradas em papel filtro (azul), tendo o filtrado inicial sendo desprezado. Pipetou-se 1 mL da solução residual de azul de metileno (filtrado), diluiu-se em balão volumétrico de 100 mL e determinou-se a concentração

do corante usando-se um Espectrômetro de UV-Vis Cary 50 em um comprimento de onda de 624nm.

Todas as amostras foram analisadas em duplicatas e os resultados foram calculados por média aritmética.

➤ **Microporosidade - Número de Iodo (ASTM D4607-94)**

O número do iodo de um adsorvente é definido como o peso do iodo em miligramas que podem ser adsorvidos por 1g do adsorvente. A molécula do iodo é relativamente pequena e assim fornece uma medida da área de superfície ou a capacidade disponível aos números pequenos adsorvatos (poros pequenos).

Para determinação do número de iodo, adaptou-se os procedimentos recomendados pela norma que é 1 g empregando-se 0,5 g de adsorvente, devido a pequena quantidades disponíveis.

Todas as amostras foram analisadas em duplicatas e os resultados foram calculados por média aritmética

➤ **Adsorção de Fenóis**

Este ensaio foi realizado para verificar a eficiência dos adsorventes (C70060 e C50060) na remoção de fenol de águas residuárias.

O método empregado é baseado na análise espectrométrica do desenvolvimento de cor resultante da reação do fenol com 4-aminoantipirina método 5530D (STANDARD METHODS, 2005)

Inicialmente construiu-se a curva de calibração do fenol empregando padrões analíticos nas concentrações de 0,4,0,8,1,6,2,4,3,2 e 4 mg/L, que é mostrada na Figura 7.8.

Posteriormente uma grama de cada adsorvente de interesse foi inserido em erlenmeyers contendo 50 mL de água residuária com fenóis totais na concentração de 275 mg/L e agitados em mesa agitadora do tipo shaker, conforme descrito no item 7.4.4 O tempo de contato foi de 60 minutos (devido ao um estudo prévio de ensaio cinético) e o volume da solução residual (filtrado) diluído em balão de 100 mL foi de 2 mL. Determinaram-se as concentrações usando-se um Espectrômetro de UV-Vis Cary 50 em um comprimento de onda de 500 nm.

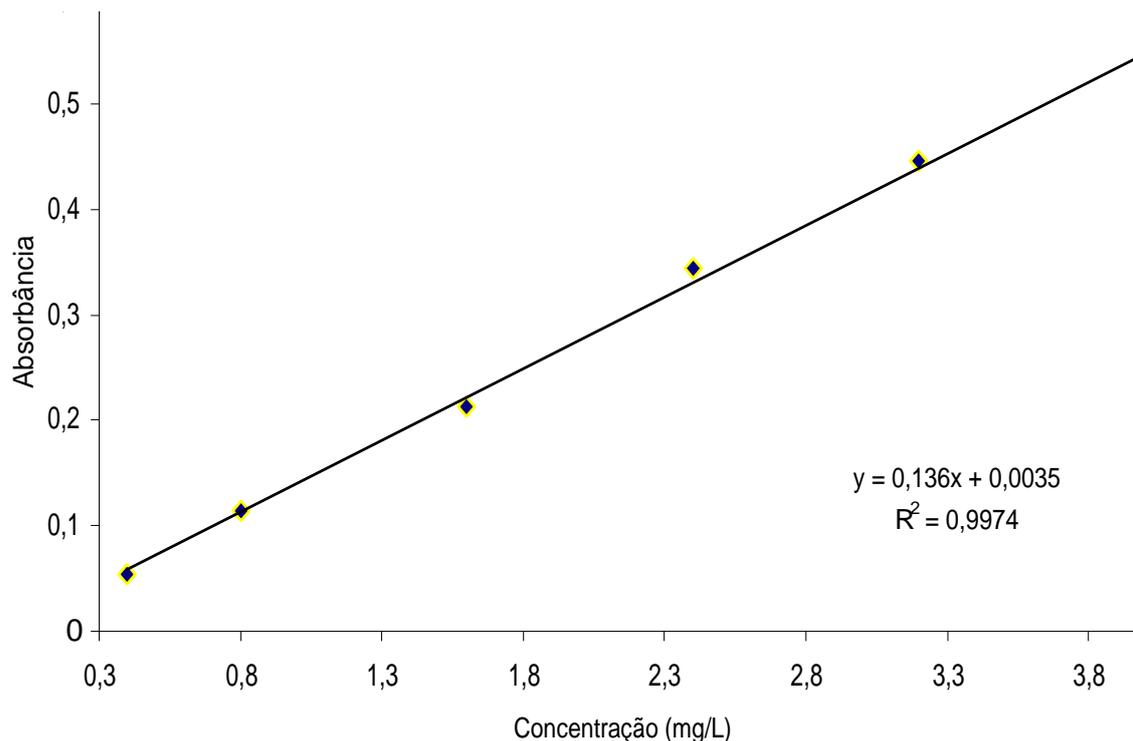


Figura 7.8- Curva calibração fenol utilizada para resultado de fenol removido em água residuária.

7.4.5 Determinação da capacidade adsorptiva usando a técnica da isoterma (ASTM D3860-89a)

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 3860-89a, adaptada para o material em estudo. Consiste na determinação da capacidade de retenção do adsorvente utilizando Isotermas.

Os ensaios foram realizados conforme os procedimentos adotados no item 6.5.7. (mesoporosidade), empregando amostras (C70060, V70060, C50060, V50060 e CAP) neste caso, massas de adsorvente de 0,05 g e soluções de azul de metileno com concentrações variadas, conforme discriminado a seguir; 60, 46, 32, 16, 8, 4 e 2 mg/L e tempo de contato de 1 hora, temperatura 25°C e agitação de 121 rpm (rotação por minuto).

Para o CAP foram utilizadas massas de 0,01g e concentrações de soluções de 60, 46, 32, 16, 8, 4 mg/L, em tempos de contato de 1 hora, temperatura de 25°C e 121 rpm. Os filtrados (soluções residuais não sofreram diluições para as leituras em um Espectrômetro de UV-Vis Cary 50 em um comprimento de onda de 624nm).

7.4.6 Fracionamento ácidos, bases, neutros (A.B.N)

O método de fracionamento A.B.N. foi utilizado para a simplificação das amostras de óleo pirolítico. Nesse método a mistura de compostos é separada em três frações distintas: compostos ácidos (A), compostos básicos (B) e compostos neutros (N), conforme descrito por Mocelin (2002).

O método ABN foi realizado em bateladas, ou seja, 0,2 g de amostra de óleo pirolítico foram adsorvidas em 10 gramas de sílica gel (70-230 mesh) tratada com potassa alcoólica ou com solução clorídrica alcoólica, preparadas conforme descrito à seguir e separadas de acordo com os procedimentos apresentados na Figura 7.9.

✓ **Preparo da sílica Modificada**

A sílica gel (70-230 mesh) foi previamente ativada à 140°C por 4 horas em estufa e tratou-se com solução de potassa alcoólica (5 g KOH/ 80 mL de solução isopropílica) ou solução clorídrica alcoólica (11,4 mL HCl -36%/ 80 mL de solução isopropílica)

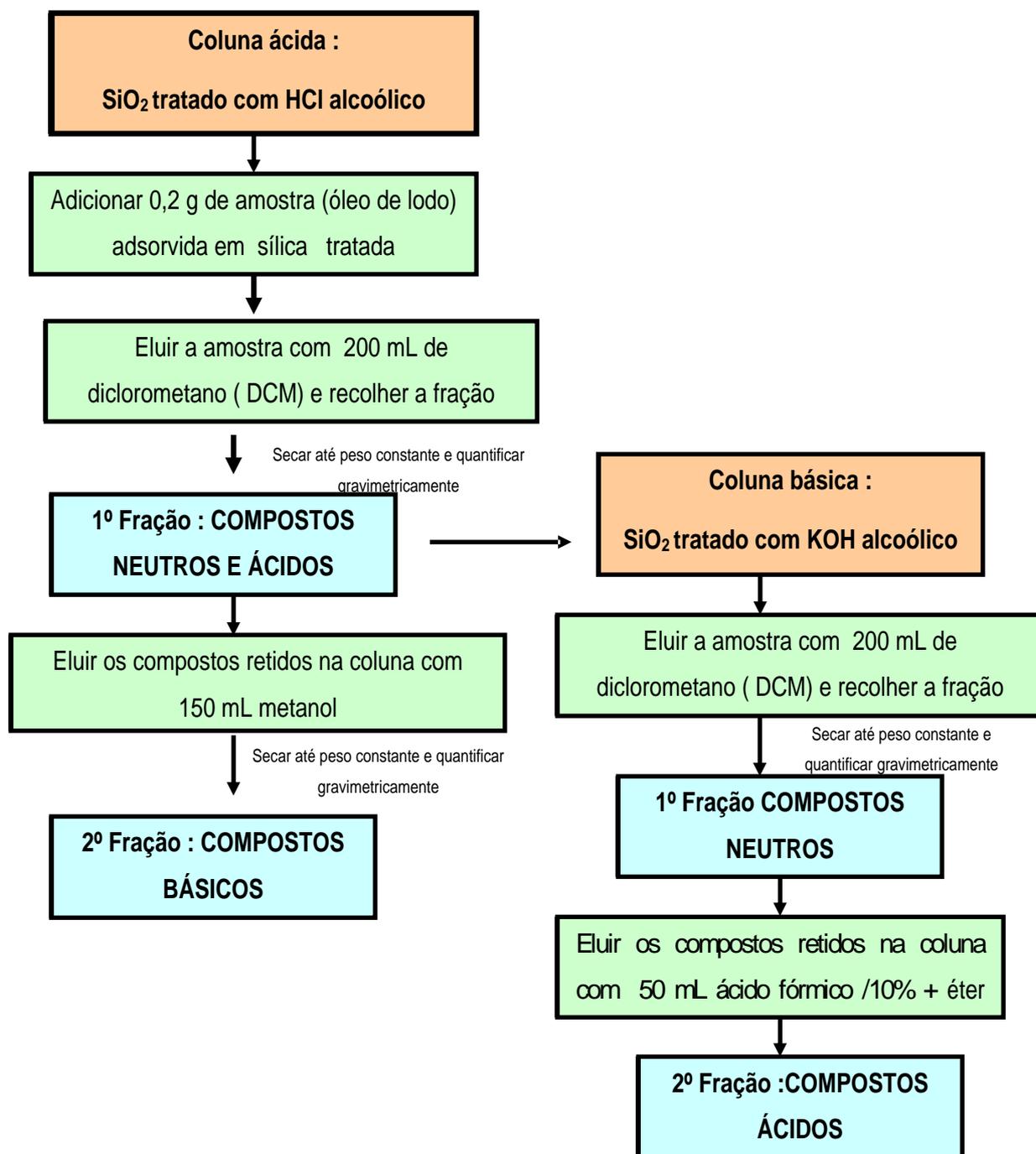


Figura 7.9 –Diagrama esquemático mostrando o tratamento das amostras de óleo pirolítico empregando o método A.B.N.

7.4.7 Determinação de Hidrocarbonetos

➤ **Cromatografia em Coluna Clássica (WASHINGTON,1997, EPA, 1996)**

A sílica gel (70-230 mesh) foi ativada a 130°C por 16 horas e o sulfato de sódio anidro a 400°C por 4 horas.

Posteriormente preparou-se uma suspensão com 18 g da sílica e hexano e empacotou-se uma coluna de 50 mL com diâmetro de 11 mm. O sulfato de sódio anidro foi inserido no topo da coluna até obter uma altura de 2 cm.

As amostras dos óleos pirolíticos foram adsorvidas em 2 g de sílica gel e adicionadas nos topos das colunas, eluindo-se em seguida com porções de 25 mL de hexano. A primeira fração obtida contém hidrocarbonetos alifáticos.

A fração de hidrocarbonetos aromáticos foi eluída da coluna com 50 mL da solução de diclorometano/ hexano (40:60), e para a fração contendo substâncias mais polares, elui-se com 50 mL de metanol. Todas as frações foram coletadas em béqueres com peso conhecido.

Após a secagem das amostras até peso constante, estas foram determinadas gravimetricamente e armazenadas em refrigerador, até a análise empregando cromatografia gasosa de alta resolução com detector de ionização de chama (HRGC-FID).

➤ **Cromatografia Gasosa de Alta Resolução com Detector de Ionização de Chama (HRGC-FID)**

As amostras pré-fracionadas usando a cromatografia líquida em coluna tiveram as frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos analisadas empregando-se HRGC-FID, conforme o diagrama esquemático apresentado na Figura 7.10.

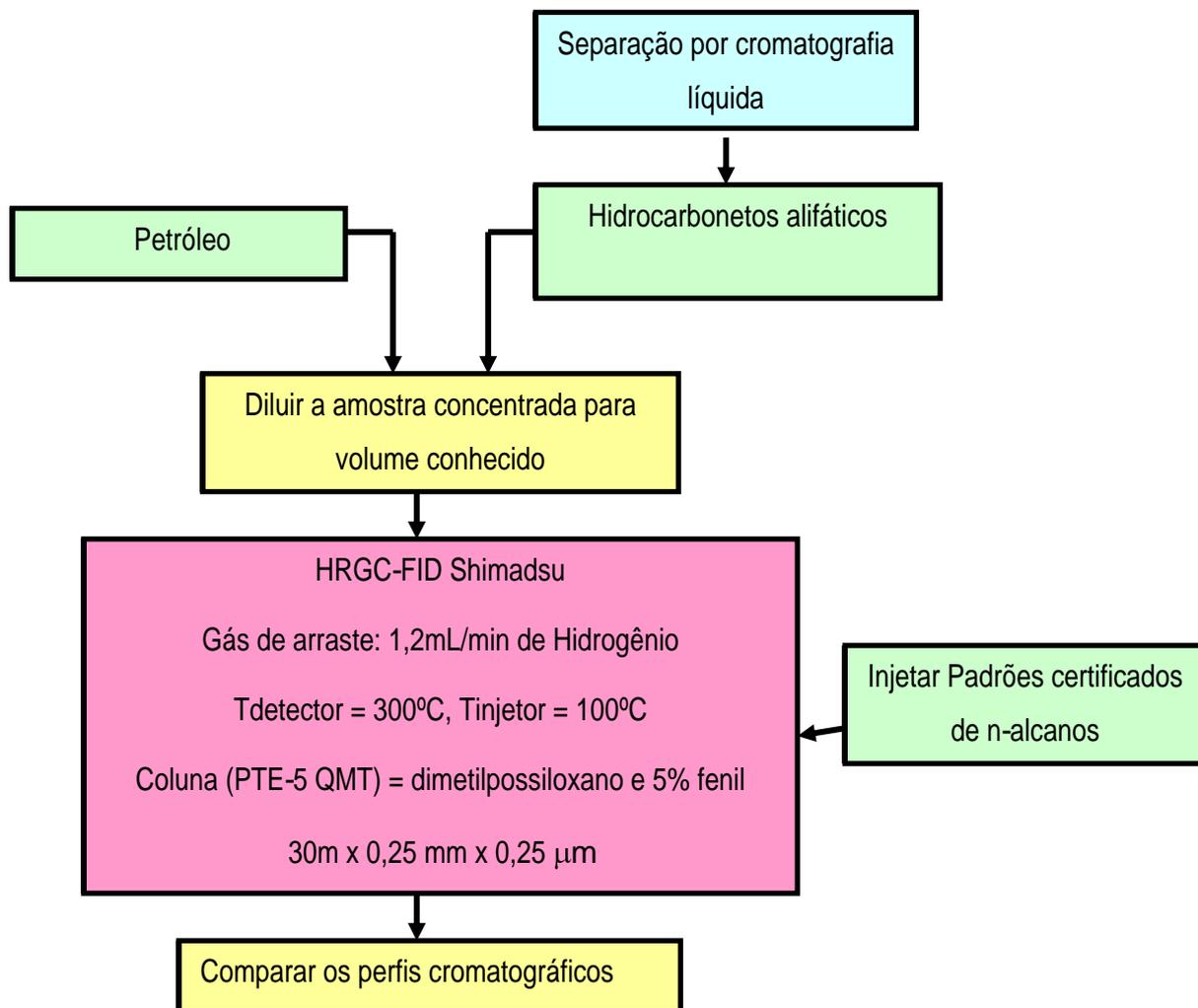


Figura 7.10 - Procedimentos utilizados na determinação dos perfis cromatográficos da fração de n-alcenos e aromáticos do óleo de esgoto aeróbio e anaeróbio e do petróleo.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Caracterização do lodo

A Tabela 8.1 apresenta os resultados da caracterização da amostra de lodo de esgoto (sistema aeróbio na ETE-Belém/SANEPAR/Curitiba), seco e pulverizado em laboratório.

Tabela 8.1– Resultados da caracterização do lodo de esgoto aeróbio (ETE/Belém/Curitiba), após ambiente aberto e secagem final estufa.

	Lodo aeróbio
pH	10,3 ± 0,2
Teor de umidade (%)	1,5 ± 0,3
Cinzas (%)	51,0 ± 0,5
Sólidos voláteis (%)	49,0 ± 0,5
Poder Calorífico (kJ/g)	6,60 ± ND

ND-não determinado

A amostra de lodo seco e pulverizado e com pH alcalino ($10,3 \pm 0,2$) apresentou um teor de umidade de 1,5 %, indicando a presença de água residual, que para o processo de pirólise não é adequado. Tal resultado fez com que a amostra armazenada voltasse para a estufa para novamente ser submetida ao processo de secagem.

Os teores de cinzas e sólidos voláteis foram determinados com vistas a inferir sobre os resultados da pirólise. A combustão completa da amostra de lodo indicou que 51% do material é formado por constituintes minerais, denominados de cinzas. O restante, 49 % foi degradado durante a combustão, constituindo assim os sólidos voláteis, provavelmente na maioria substâncias orgânicas.

O adsorvente produzido através do processo de pirólise do lodo é basicamente constituído da fração mineral (cinzas) e de carvão pirolítico, obtido da degradação da fração orgânica. Uma pequena porção do catalisador mineral, carbonato de sódio, também foi incorporada ao adsorvente, entretanto na forma de óxido (óxido de

cálcio). Todos estes componentes irão interferir na capacidade de sorção do material produzido, sendo fundamental a sua determinação com vistas a caracterizar a natureza do adsorvente.

O poder calorífico da amostra de lodo seco e pulverizado foi de 6,60 kJ/g, sendo tal valor muito inferior ao determinado por Yokoyama et al. (1986), de 17,20 kJ/g. Isto pode ser atribuído às características do lodo empregado, contendo maiores teores de matéria-orgânica, ou seja, quanto maior a quantidade de matéria orgânica maior tende ser seu poder calorífico.

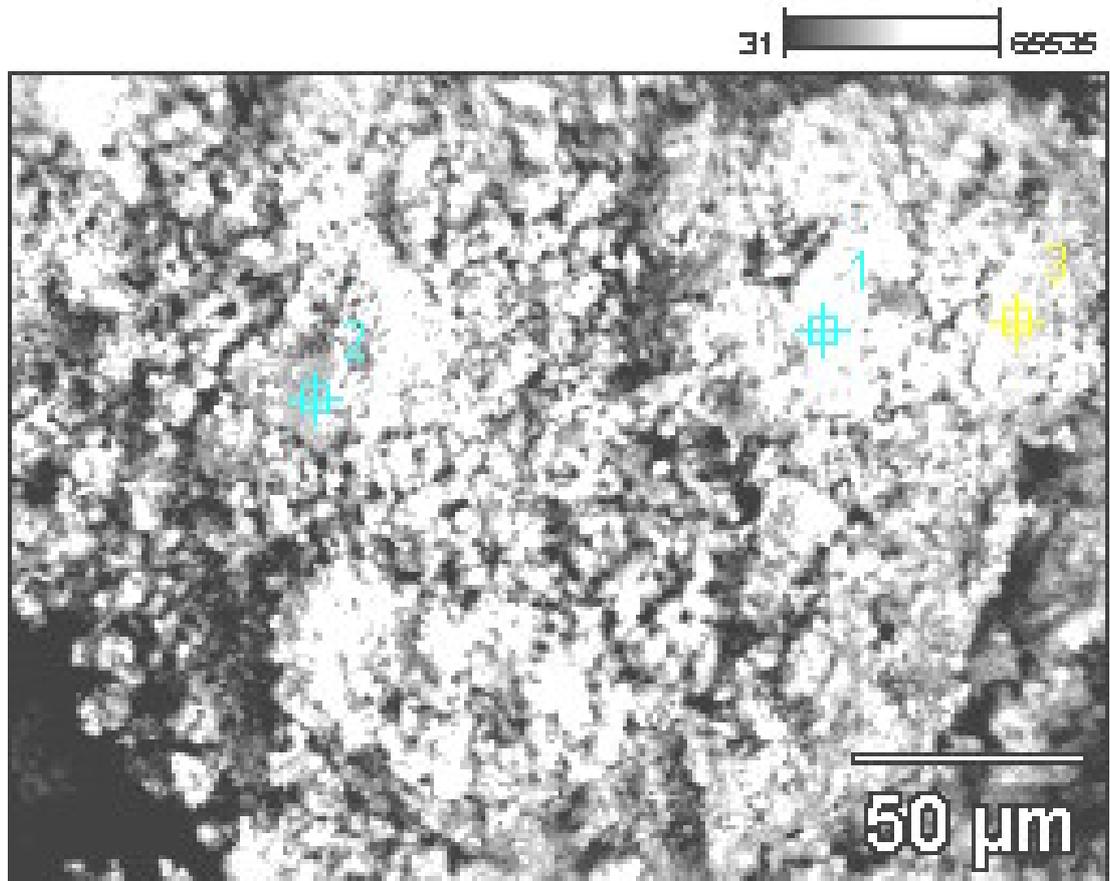
A análise química dos constituintes principais da amostra de lodo seco e pulverizado usando um EDS (limite de detecção = 0,1%) foi realizada pontualmente, como mostrado na microfotografia apresentada na Figura 8.1 (a). Os números indicam os pontos onde as análises foram realizadas. A Figura 8.1 (b) mostra o espectro obtido no ponto 3.

Observa-se que os constituintes mais abundantes, excetuando os não identificados, são oxigênio, nitrogênio, carbono e cálcio.

A Tabela 8.2 apresenta os resultados da composição química realizada pontualmente (pontos 1, 2 e 3) e a média aritmética. Verifica-se que a amostra apresenta maior heterogeneidade na distribuição dos constituintes minerais, observando-se a maior variabilidade para o nitrogênio, oscilando na faixa de 16,4 a 24,4%. Para o carbono, preferencialmente orgânico, a variabilidade foi menor, oscilando entre 22,3 - 22,9%. Os outros constituintes principais encontrados na amostra foram os esperados, excetuando aqueles com identificação não confirmada ou presente em baixas concentrações.

A heterogeneidade da amostra de lodo com magnificação de 500x foi melhor observada quando foi realizada a microscopia com magnificações de 1000x e 7500x, empregando MEV (Figura 8.2).

(a)



(b)

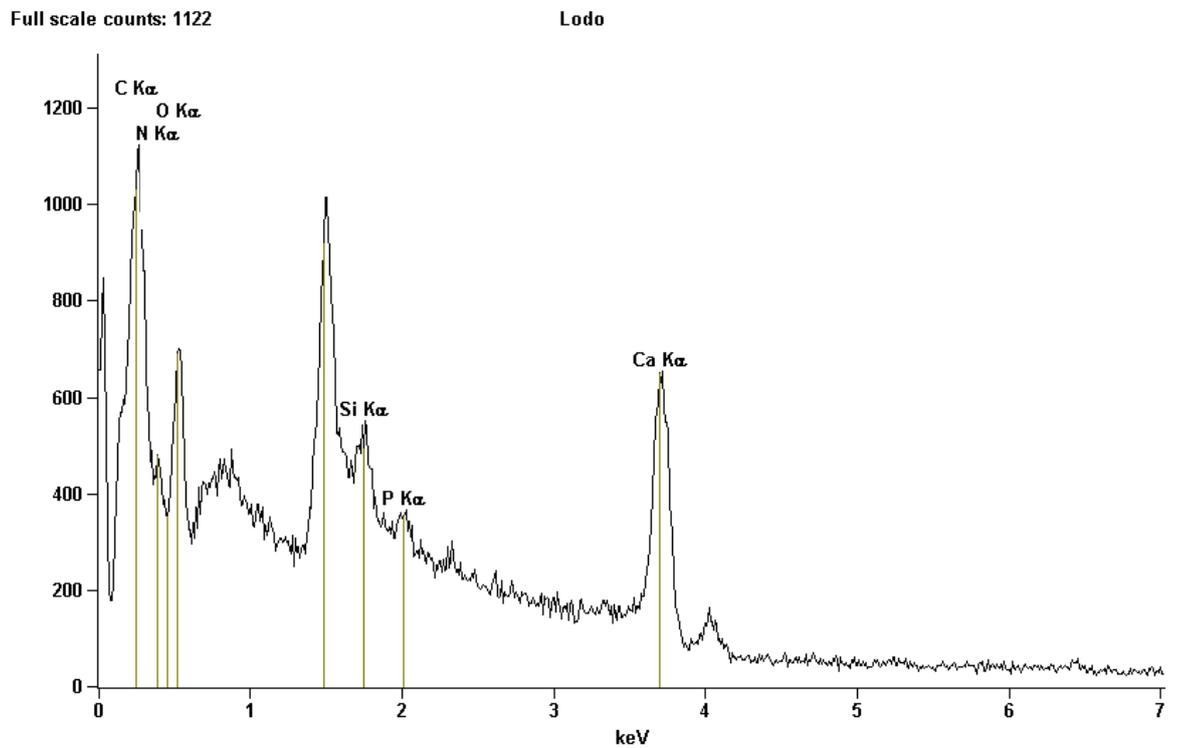


Figura 8.1- Microfotografia da amostra de lodo com magnificação de 500x mostrando os pontos onde foram realizadas as análises com EDS/MEV (a). Espectro de EDS do ponto 3, mostrado na microfotografia (b).

Tabela 8.2 – Resultados das análises químicas pontuais e médias do lodo de esgoto aeróbio (ETE/Belém/Curitiba) empregando EDS-MEV.

Lodo	C	N	O	Al	Si	P	Ca	Fe
Ponto 1	22,3	24,4	33,0	2,4	5,9	0,5	11,4	
Ponto 2	22,9	16,4	34,1	3,2	9,8	0,8	11,6	0,8
Ponto 3	22,6	23,7	38,3	2,9	4,6	0,5	6,4	0,8
Média aprox.	22,6±0,3	21,5 ± 4	35,1 ± 3	2,8±0,4	6,7 ± 3	0,6±0,1	9,8 ± 3	0,8 ± 0

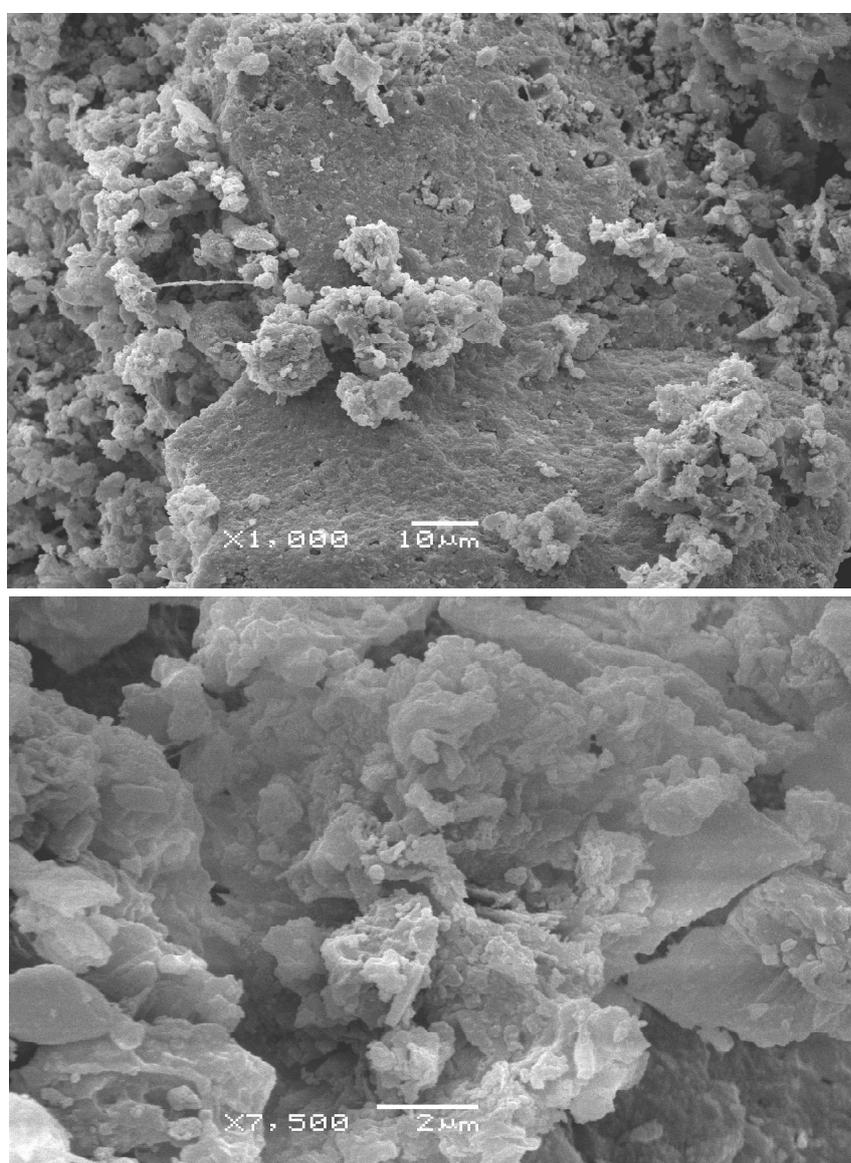


Figura 8.2- Microfotografias do lodo de esgoto seco e pulverizado, obtidas empregando MEV com magnificações de 1000 e 7.500 x.

8.2 Pirólise – Produção de Adsorventes

A Tabela 8.3 apresenta os resultados obtidos da pirólise do lodo de esgoto seco e pulverizado contendo carbonato de sódio (catalisador) empregando um planejamento fatorial 2^2 , ou seja, em dois níveis (-1 e +1) e duas variáveis (temperatura e tempo de pirólise).

O teor de cinzas de 52%, refere-se a combustão do lodo contendo carbonato de sódio, nas mesmas condições empregadas para a obtenção do resultado apresentado na Tabela 8.1. Conseqüentemente, o conteúdo mineral presente em todos os experimentos foi fixado.

A porcentagem de gases foi calculada retirando a porcentagem de cinzas e resíduos carbonosos.

A partir dos resultados obtidos do planejamento fatorial na Tabela 8.4 é possível verificar os efeitos principais das variáveis utilizadas para a produção de material adsorvente.

Tabela 8.3 – Resultados da pirólise do lodo de esgoto sanitário seco e pulverizado, empregando um planejamento fatorial 2^2 (2 níveis e 2 variáveis), considerado individualmente para os experimentos sob vácuo e pressão com dióxido de carbono.

VARIÁVEIS	NÍVEIS					
	inferior (-1)			superior (+1)		
(T) temperatura (°C)	500			700		
(t) Tempo (min)	30			60		
	Amostra	T	t	Cinzas (%)	Resíduos carbonosos (%)	Gases (%)
Vácuo	V70030	+1	-1	52	21 ±1	27 ±1
	V70060	+1	+1	52	20 ±2	28 ±3
	V50030	-1	-1	52	12 ±1	36 ±2
	V50060	-1	+1	52	22 ±3	26 ±1
Dióxido de Carbono P= 5,8 MPa	C50060	-1	+1	52	25 ±0	23 ±1
	C50030	-1	-1	52	30 ±1	18 ±2
	C70030	+1	-1	52	25 ±3	23 ±2
	C70060	+1	+1	52	23 ±1	25 ±0

Considerando a produção de adsorventes com maiores teores de carvão, 1as pirólises realizadas em atmosfera de dióxido de carbono forneceram os melhores resultados, variando de 23 – 30% , enquanto nas pirólises realizadas sob vácuo os percentuais de resíduo carbonoso foram de 12 – 22%. Conseqüentemente, os teores de gases produzidos foram superiores nas pirólises sob vácuo.

Tais resultados concordam com Méndez *et al.* (2005), que pirolisaram lodo de esgoto aeróbio obtendo em torno de 23 % de carvão.

A análise visual dos resultados do planejamento fatorial mostrado na Tabela 8.4 indicam que os efeitos das variáveis do processo sobre os rendimentos de resíduo carbonoso e gases são pouco representativos, em torno de 3,5 a 4,5%, os mais representativos.

Observa-se que na pirólise sob vácuo o aumento da temperatura de 500°C para 700°C e do tempo de 30 minutos para 60 minutos atuam negativamente sobre a produção de carvão. Entretanto, quando as pirólises são realizadas em atmosfera de dióxido de carbono, sob as mesmas condições anteriores, o efeito é inverso.

Tabela 8.4 – Resultados planejamento fatorial 2² usado na pirólise do lodo de esgoto.

	Variáveis	Temperatura (%)	Tempo (%)	Temperatura X Tempo (%)
vácuo	Resíduo carbonoso	+3,6	+4,6	-5,5
	Gases	-3,5	-4,5	+5,5
CO₂	Resíduo carbonoso	-3,5	-3,5	+1,5
	Gases	+3,5	+3,5	-1,5

8.3 Pirólise - Produção de óleos

A Tabela 8.5 apresenta os resultados obtidos da pirólise do lodo de esgoto seco e pulverizado contendo carbonato de sódio (catalisador) em reator purgado com nitrogênio, empregando um planejamento fatorial 2^2 .

A purga com nitrogênio foi utilizada visto que é a mais comumente empregada consequentemente possibilita realizar comparações.

O teor de cinzas de 53% refere-se como anteriormente, a combustão do lodo contendo carbonato de sódio, entretanto em maior quantidade.

Considerando a produção de óleos, os melhores resultados variaram de 12 – 18%, enquanto os resíduos carbonosos variaram entre 20 – 30% e os teores de gases não superaram 12%.

A produção de óleo e adsorventes carbonosos com pequenas perdas em produtos gasosos parece ser muito vantajosa em relação aos processos anteriores realizados em temperaturas elevadas, propiciando a produção de maior quantidade de gases.

Tais resultados são inferiores aos obtidos por Inque *et al.*, (1997), que trabalhou sob as mesmas condições operacionais, obtendo-se um teor de 30% de óleos. Mocelin *et al.*, (2003) pirolisou lodo anaeróbico obtendo-se 22% de líquidos (considerando os sólidos voláteis).

Tabela 8.5- Resultados da pirólise do lodo de esgoto em reator purgado com nitrogênio e na presença de carbonato de sódio.

VARIÁVEIS		NÍVEIS					
		inferior (-1)			superior (+1)		
(T) temperatura (°C)				350		400	
(t) Tempo (min)				60		120	
	Amostra	T	t	Cinzas (%)	Resíduo carbonoso (%)	Líquidos (%)	Gases (%)
Nitrogênio (N ₂)	N400120	+1	+1	53	23 ±2	13 ±1	12 ±1
	N40060	+1	-1	53	28 ± 1	12 ±1	7 ±1
	N350120	-1	+1	53	20 ± 1	18 ± 3	10 ±1
	N35060	-1	-1	53	30 ± 2	16 ± 1	1 ±0

A análise visual dos resultados do planejamento fatorial mostrado na Tabela 8.6 indica também que os efeitos da temperatura sobre os rendimentos de líquidos, resíduos carbonosos e gases são pouco representativos. Entretanto, o aumento do tempo reacional de 60 minutos para 120 minutos reduz o rendimento dos resíduos carbonosos em 7,2%, aumentando-se a produção de gases em 6,8”%.

Tabela 8.6 - Resultados do planejamento fatorial 2², usado na pirólise do lodo de esgoto em reator purgado com nitrogênio e na presença de carbonato de sódio.

	Produtos	Temperatura (%)	Tempo (%)	Temperatura X Tempo (%)
Nitrogênio	Resíduos carbonosos	+0,5	-7,2	+2,4
	Líquido	- 4,5	0,5	-0,5
	Gases	+3,9	+6,8	-2,0

Quanto ao uso do carbonato de sódio como catalisador, o emprego deu-se devido aos trabalhos relacionados à seguir.

Dandik e Aksoy (1999) pirolisaram óleo de girassol usando como catalisador carbonato de sódio, sílica, alumina e HZSM-5. Os melhores resultados (73,17%) de rendimento foram obtidos com carbonato de sódio, além disso, os óleos obtidos apresentaram baixos teores de compostos aromáticos. O óleo pirolítico obtido pode conter sódio, devendo ser tratado se isso ocorrer.

Dandik e Aksol (1998b) demonstraram que o carbonato de sódio inicialmente reage com os ácidos graxos para a formação de sais de sódio, que posteriormente irão ser decompostos em hidrocarbonetos.

8.4 Caracterização dos produtos da pirólise do lodo de esgoto

8.4.1 Caracterização do Óleo Pírolítico

➤ Poder calorífico superior

A Tabela 8.7 mostra o resultado da determinação do poder calorífico de uma amostra composta de óleo pírolítico de lodo de esgoto comparado com outros produtos combustíveis.

O poder calorífico do óleo pírolítico, de lodo de esgoto de sistema aeróbio, obtido neste trabalho e o do óleo de lodo de esgoto de sistema aeróbio, obtido em trabalho anterior (MOCELIN et al., 2003), foram praticamente os mesmos, 34,6 kJ/g e 35,2 kJ/g, respectivamente.

Yokoyama et al., (1986) e Bahadur *et al.*, (1995) também obtiveram óleos pírolíticos com poder caloríficos de 32,7 kJ/g e 46,2 kJ/g, respectivamente.

Shen e Zhang, (2004), estudaram um lodo que forneceu um poder calorífico inicial de 20,90 kJ/g, e após a pirólise foi de 33,00 kJ/g e Inguanzo *et al.*, (2002) verificaram que o lodo analisado apresentava poder calorífico de 16,6 kJ/g e o óleo pírolítico de 12,4 kJ/g.

Comparando-se o poder calorífico do óleo pírolítico com o do lodo de esgoto seco e pulverizado (6,6 kJ/g), mostrado na Tabela 8.1, verifica-se que o processo de pirólise traz grande melhoria energética do produto. Se comparado com os demais combustíveis apresentados na Tabela 8.7, que o produto apresenta um grande potencial para ser empregado como insumo energético.

Tabela 8.7 – Poder calorífico do óleo pírolítico de lodo de esgoto e outros materiais combustíveis.

Combustível	Poder Calorífico Superior (kJ/g)
Óleo lodo aeróbio	34,6
Óleo anaeróbio ^(c)	35,2
Semente de girassol ^(a)	40,9
Óleo de canola ^(b)	46,0
Óleo diesel ^(b)	45,5
Óleo pesado ^(a)	42,0

(a) ONAY, 2007; (b) BAHADUR et al., 1994 (c) MOCELIN et al., 2003

➤ Composição química

✓ Cromatografia - Fracionamento em ácidos, bases e neutros (ABN).

Uma amostra composta de óleo pirolítico foi analisada quanto à presença de compostos ácidos, básicos e neutros. A Tabela 8.8 mostra os resultados.

Observa-se que a fração básica, formada por substâncias nitrogenadas, é a mais abundante, cerca de 54% da massa do óleo obtido. As frações ácida e neutra aparecem com teores muito próximos, 15 e 11%, respectivamente.

Aproximadamente 20% das substâncias presentes no óleo pirolítico ficaram fortemente retidas na coluna de sílica, indicando uma elevada polaridade.

Tabela 8.8 – Fracionamento ABN dos compostos presentes no óleo pirolítico.

Fração	Rendimento (%)
Bases	54
Ácidos	15
Neutros	11
Não recuperada	20

✓ **Cromatografia – Fracionamento em Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos**

Os resultados obtidos mostraram que apenas um pequeno teor do óleo pirolítico é constituído de hidrocarbonetos, cerca de 1% de HC alifáticos e 1-2% de HC aromáticos da fração líquida. Da fração neutra (11%) do método A.B.N, 3% são de hidrocarbonetos.

✓ **Cromatografia Gasosa – Perfil Cromatográfico**

A Figura 8.3 mostra os perfis cromatográficos de uma amostra de petróleo, usada como padrão de comparação para hidrocarbonetos e da fração de hidrocarbonetos presentes na amostra de óleo pirolítico.

Considerando que as amostras foram analisadas sob as mesmas condições cromatográficas, observou-se que os hidrocarbonetos presentes no óleo pirolítico eluem na coluna cromatográfica em tempos de retenção bem maiores que os hidrocarbonetos presentes no Petróleo, ou seja, o produto possui maior massa molecular, conferindo ao óleo uma natureza pesada.

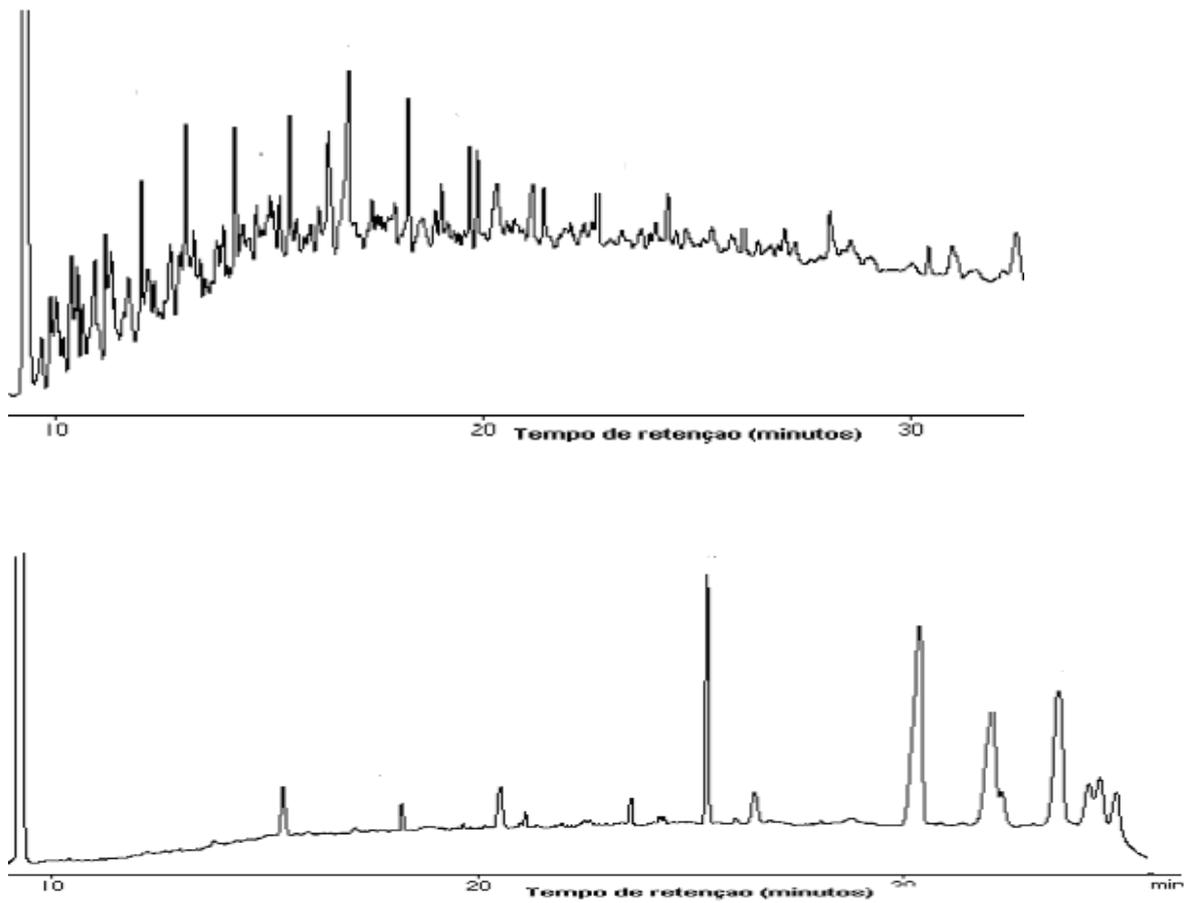


Figura 8.3 - Análises realizadas por HRGC-FID, usando uma coluna(PTE- 5 QMT (a) Hidrocarbeto de petróleo, (b) Hidrocarbonetos alifáticos- aeróbio.

➤ Análise Estrutural _ FT-IR

A Figura 8.4 mostra o espectro de infravermelho, em absorbância, da amostra de óleo pirolítico de lodo de esgoto sanitário. Observam-se quatro bandas de interesse de 2950 a 2851 cm^{-1} C-H os hidrocarbonetos alifáticos de 1750 a 1500 cm^{-1} C=O carbonila e ácido carbonil a 1250 cm^{-1} deformação angular C-H.

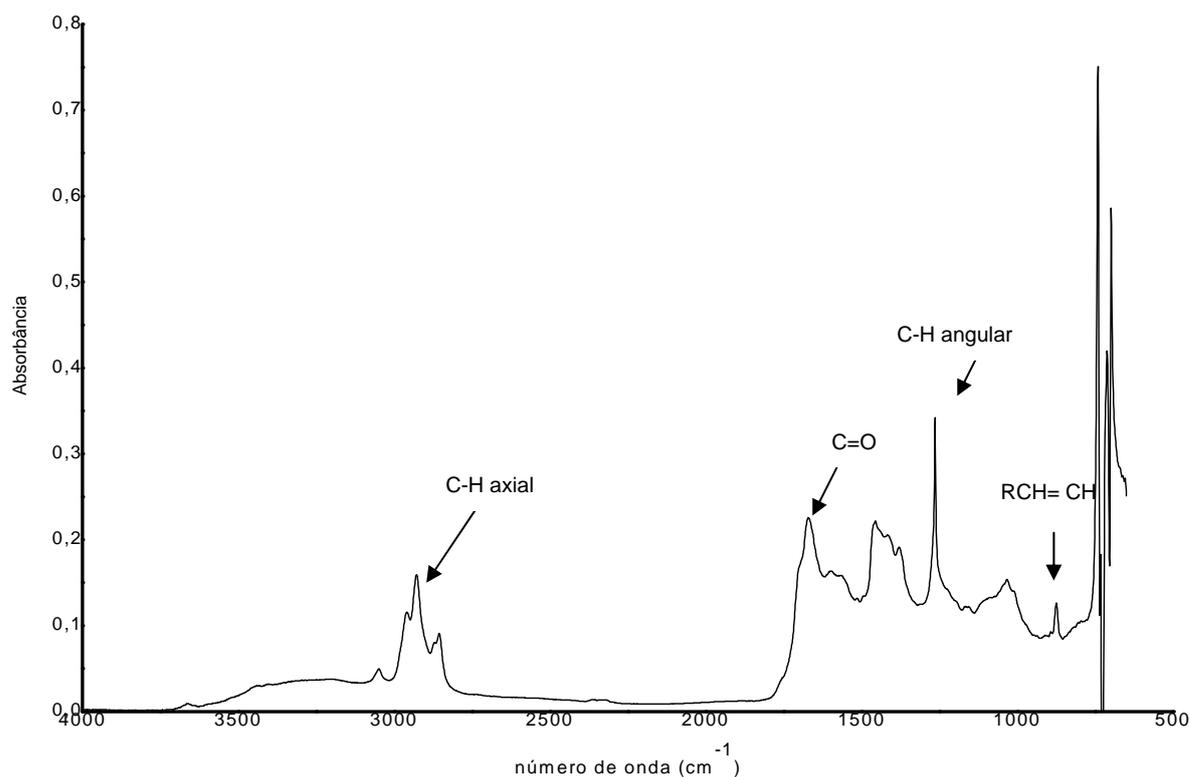


Figura 8.4– Espectro do FT-IR do óleo obtido do lodo de esgoto aeróbio.

8.4.2 Caracterizações dos Adsorventes

➤ Química da Superfície (EDS)

A análise química dos constituintes principais das amostras dos adsorventes produzidos foram realizadas usando a EDS (limite de detecção = 0,1%). Assim como para a amostra do precursor, o lodo de esgoto, a determinação foi feita em vários pontos e a composição química média foi calculada. A Tabela 8.9 apresenta os resultados.

Observam-se que os elementos mais abundantes são carbono, cálcio, alumínio e oxigênio.

Os resultados encontrados de carbono presente no adsorvente são parecidos com os rendimentos de material carbonoso, conferindo assim os resultados encontrados na Tabela 8.4 e 8.6.

8.9 -Resultados das análises químicas das amostras dos adsorventes produzidos através da pirólise do lodo de esgoto aeróbio (ETE/Belém/Curitiba), empregando EDS-MEV.

Condições da Pirólise				Produtos da Pirólise			Composição Química do Adsorvente												
Amostra	Atmosfera	T	t	Cinzas	Resíduo Carbonoso		Composição Química do Adsorvente												
					(%)	(%)	C	O	N	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Fe	Cu	
V70060	Vácuo	+1	+1	52	20	72	47,6	34,3	-	0,7	-	7,7	3,0	1,4	-	30,1	2,3	-	
V50030		-1	-1	52	12	64	22,2	43,1	-	0,5	-	5,6	2,6	1,1	-	20,6	1,9	1,0	
V50060		-1	+1	52	22	74	19,4	41,3	-	1,8	-	5,9	2,4	1,0	0,4	22,2	1,2	1,3	
C50060		-1	+1	52	25	77	19,1	43,3	-	0,5	-	6,9	3,1	1,6	0,8	24,7	-	-	
C70030	CO ₂	+1	-1	52	25	77	13,7	42,4	18,6	1,0	0,3	3,5	2,5	1,0	0,4	16,8	-	-	
C700608		+1	+1	52	23	75	22,7	37,0	-	0,8	0,4	5,6	4,0	1,5	0,6	24,9	1,8	-	
N40060	N ₂	+1	-1	53	28	81	59,5	-	-	13,3	-	-	2,1	-	-	25,0	-	-	
CAP	-	-	-	-	-	-	93,3	-	-	-	-	4,0	0,7	-	-	1,5	-	-	

➤ Morfologia – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) técnica que tem sido explorada para observar a superfície física do adsorvente derivado de lodo de esgoto e carvão ativado comercial. Na Figura 8.5 obtida com magnitude de 7500 vezes, observou-se formas irregulares para o adsorvente obtido de lodo de esgoto (devido à composição heterogênea). Para o carvão ativado comercial sua superfície visualmente é mais uniforme (devido composição homogênea Tabela 8.10), concordando com o observado por Chen *et al.*, (2002), com magnitude de 100x e 1000x .

Do que foi observado visualmente, pode-se dizer que o material é composto por muitas partículas cristalinas, sob as quais deposita-se uma espécie de pó, que podem ser tanto um aglomerado de partículas menores como serem partículas amorfas ou de outros compostos. No geral, o material apresenta-se com partículas de formas indefinidas e com poros com os mais variados tamanhos devido à composição heterogênea.

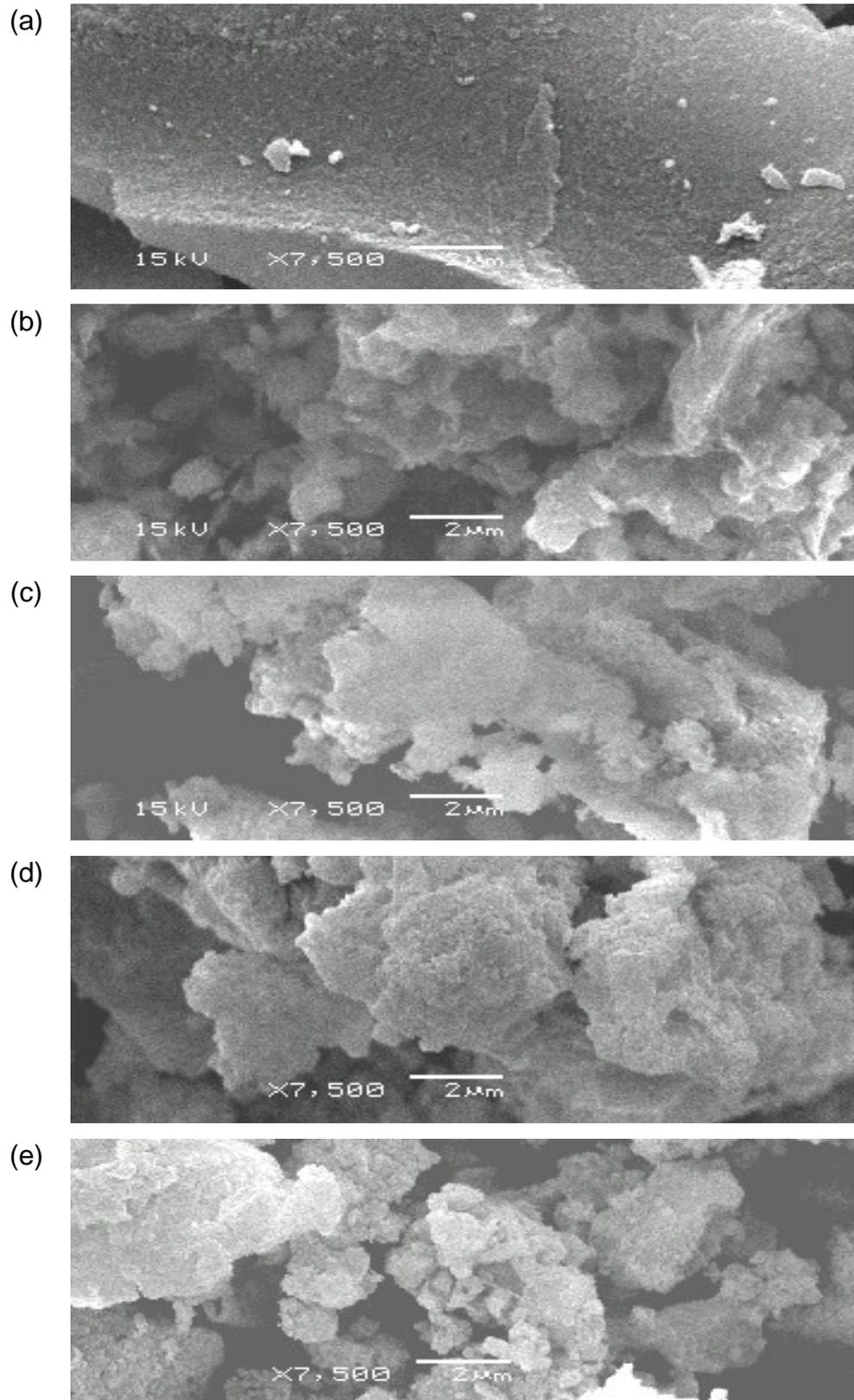


Figura 8.5 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) carvão ativado comercial; (b) 700°C/ 60 minutos/ vácuo; (c) 700°C/ 60 minutos/ CO₂; (d) 500°C/ 60 minutos/ vácuo; (e) 500°C/ 60 minutos/ CO₂.

➤ Análise Estrutural FT-IR

O espectro da Figura 8.6 mostra os possíveis grupos presentes nas superfícies do adsorvente obtido a 700°C/ 60 minutos em atmosfera com gás carbônico. A ausência de hidrocarbonetos afirma o resultado da não obtenção de óleo dos adsorventes obtidos nas temperaturas de 500 e 700°C. Observaram-se 4 bandas intensas entre a região de 3.750-3.850 cm^{-1} SiOH, em 2400 cm^{-1} Si-H axial, 1.850 cm^{-1} ácidos carboxílicos 1850-1.7850 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} C=C anel aromático.

Méndez et al., (2005), encontraram as seguintes bandas de 980-1450 cm^{-1} associadas a C-O éter, fenol, lactonas, ácidos carboxílicos e carboxílicos anidridos, uma em 1500 cm^{-1} associada com C=C anéis aromáticos, quinonas e cetonas e uma a 170 cm^{-1} associada com C=O lactonas e ácidos anidros, estes picos são de um lodo aeróbio com temperatura de pirólise de 650 e 950°C.

Em estudo realizado por Jindarom *et al.*, (2007), cita que a maior banda para o adsorvente foi encontrada em 1040 cm^{-1} Si-O-Si ou Si-O-C estruturas, associada com sílica contido no lodo de esgoto, presença também de -OH e NH bandas 3650-3200 cm^{-1} e C=O nas bandas 1760-1650 cm^{-1} e átomos de C na banda de 1450-1428 cm^{-1}

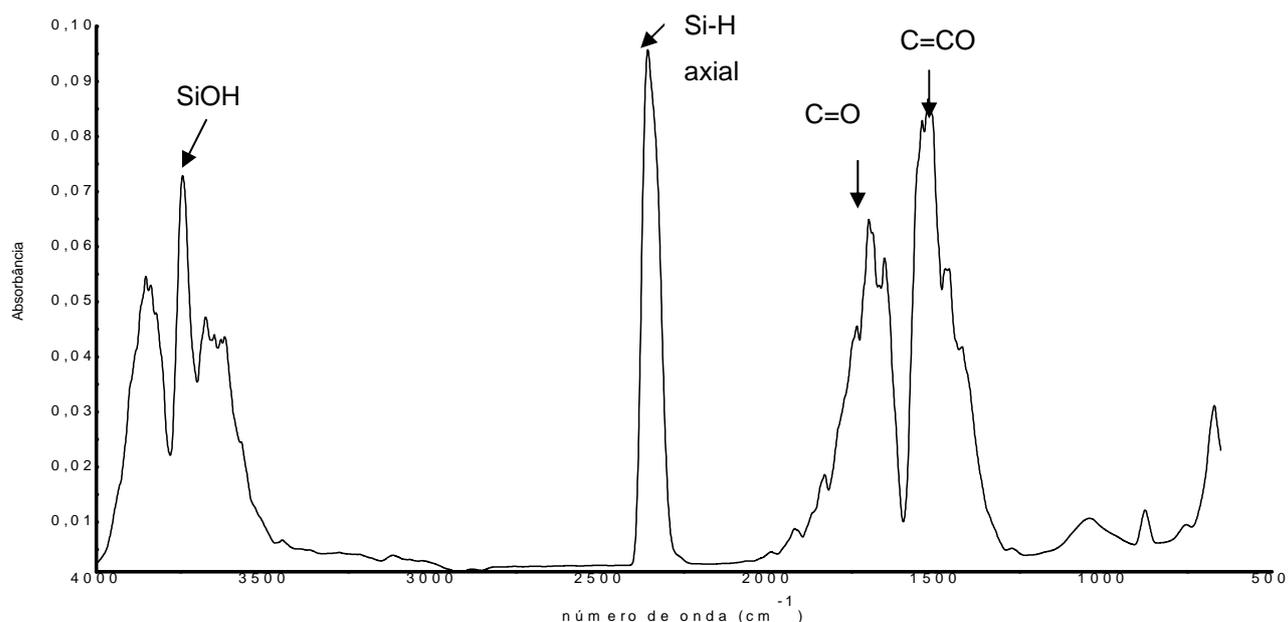


Figura 8.6 - Espectro obtido por FT-IR para o adsorvente amostra C70060.

➤ Avaliação da capacidade adsorptiva

✓ Adsorção de iodo (Microporosidade) e Adsorção de azul de metileno (Mesoporosidade e capacidade troca catiônica)

A Tabela 8.10 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de avaliação de mesoporosidade (número de azul de metileno) e microporosidade (número de iodo) de todos os adsorventes obtidos do lodo de esgoto sanitário. Associados a estes se apresentam também os teores de carbono presentes nos adsorventes e os rendimentos obtidos no processo de pirólise.

Tais ensaios foram realizados com vistas a identificar os melhores produtos, avaliados em termos de microporos e mesoporos.

O ensaio realizado inicialmente utilizando as cinzas obtidas do processo de combustão do lodo (ar) mostrou que o produto apresenta baixa mesoporosidade e capacidade de troca catiônica (3 mg/g). Entretanto, para o ensaio do iodo o valor encontrado foi elevado, 618 mg/g; indicativo que os constituintes minerais presentes apresentam grande capacidade de retenção de moléculas pequenas.

Apesar dos resultados de microporosidade para os adsorventes obtidos em atmosfera de dióxido de carbono serem os melhores, na faixa de 641 – 676 mg/g, isto significa somente 4 – 9 % de melhoria em relação ao obtido com as cinzas. Entretanto, para a mesoporosidade e capacidade de troca catiônica, há um aumento de 233 – 367%. Em atmosfera com vácuo os resultados de microporosidade foram semelhantes com os obtidos em atmosfera oxidante, mas com significativa melhoria para mesoporosidade.

Os adsorventes obtidos após a remoção do óleo em temperaturas mais baixas apresentaram mesoporosidade e microporosidade aproximadamente de 64% e 71 %, respectivamente, inferiores aos adsorventes obtidos empregando dióxido de carbono.

Em comparação a literatura o lodo utilizado a vácuo obtiveram uma microporosidade de 554 mg /g e 334 mg/ g, para uma temperatura de 650°C e 450°C (MÉNDEZ *et al*, 2005), com ativação como com ácido sulfúrico e cloreto de zinco obtiveram-se os respectivos resultados 537,7 e 1353,5 mg/g (ROZADA *et al.*, 2006). Para azul de metileno o resultado encontrado na literatura foi de 5,34 mg/

para lodo pirolisado sem ativação e 16,6 mg/g de azul de metileno (ROZADA *et al.*, 2006).

A Tabela 8.12 mostra o planejamento fatorial realizado para verificar a influência das variáveis temperatura e tempo na porosidade do obtido do lodo de esgoto. Para a condição de vácuo (-1) o aumento de temperatura influenciou positivamente na formação de mesoporos e de microporos 6,5 e 69,5, porém o tempo atua negativamente na formação dos mesoporos, com aumento da microporosidade. Já a interação entre a temperatura e tempo, houve um aumento na mesoporosidade. Em atmosfera com gás carbônico (+1) o aumento da temperatura atingiu negativamente a microporosidade, porém o aumento do tempo e interação deste com a temperatura tiveram influência positiva para mesoporosidade.

As variáveis temperatura e tempo com aumento no geral tiveram influência positiva sob a porosidade.

O aumento da temperatura e do tempo diminuiu a formação de microporos, em adsorvente obtido em atmosfera com nitrogênio, e teve pouco aumento de mesoporos em ambas condições.

Tabela 8.10- Resultados dos ensaios de adsorção padronizados, para a determinação da porosidade do adsorvente carbonoso.

Amostra	Condições de pirólise			Produtos da Pirólise				Porosidade (mg/g)	
	atmosfera	T	t	Cinzas	Resíduos carbonosos	Adsorvente	Carbono nos adsorventes	Nº azul de metileno Mesoporosidade	Nº de Iodo Microporosidade
	Ar	-		52				3 ±1	618 ±80
V50030	Vácuo (1)	-1	-1	52	12	64	22,2	4 ±1	521 ±44
V50060		-1	+1	52	22	74	19,4	3 ±1	553 ±9
V70030		+1	-1	52	21	73	-	10±1	618 ±15
V70060		+1	+1	52	20	72	47,6	10 ±4	595 ±79
C50030	CO ₂ (1)	-1	-1	52	30	82	-	14 ±1	674 ±38
C50060		-1	+1	52	25	77	19,1	10 ±1	676 ±8
C70030		+1	-1	52	25	77	13,7	14 ±0	641 ±38
C70060		+1	+1	52	23	75	22,7	14 ±2	676 ±28
N400120	N ₂ (2)	+1	+1	53	23	76	-	9 ± 0	448 ±65
N40060		+1	-1	53	28	81	59,5	7 ±2	476 ±28
N350120		-1	+1	53	20	73	-	6 ±1	482 ±36
N35060		-1	-1	53	30	83	-	6 ±1	483 ±27

Tabela 8.11- Planejamento fatorial para estimar os efeitos principais das variáveis temperatura e tempo sob os teste de adsorção pontuais.

Atmosfera	Porosidade	Temperatura (%)	Tempo (%)	Temperatura X Tempo (%)
Vácuo	Meso	6,5	-0,5	0,5
	Micro	69,5	4,5	-27,5
CO ₂	Meso	2,0	-2,0	2,0
	Micro	-16,5	18,5	16,5
N ₂	Meso	2,0	1,0	1,0
	Micro	-20,5	-14,5	-13,5

✓ Adsorção de Fenol

Visto que o fenol é um contaminante comumente presente em águas residuárias industriais, avaliou-se o desempenho de duas amostras de adsorventes produzidos de lodo (amostra C70060 e N40060), dentre os adsorventes obtidos e uma amostra de carvão ativado em pó (CAP).

O critério utilizado na escolha das amostras foi a disponibilidade e o seu número de azul de metileno, já que o fenol é uma molécula que penetra entre poros com diâmetros maiores de 10 °A (ROZADA *et al.*, 2005), ou seja mesoporos.

Os valores encontrados para as amostras C70060, N40060 e do CAP foram de 0,1, 0,08, 0,57mg/g respectivamente em uma concentração de fenol em solução de 0,60 mg/g , indicando que as amostras testadas apresentam baixas capacidades para retenções de fenóis. Tais resultados são superiores aos encontrados por Rozada *et al.* (2005), que obteve 10 mg/g, para o adsorvente de lodo sem ativação, 24,8 mg/g para o adsorvente de lodo ativado com ácido sulfúrico e 81,6 mg/g para o adsorvente ativado com cloreto de zinco em uma concentração inicial de fenol de 200 mg/g.

✓ **Determinação da capacidade de adsorção - Isotermas**

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

A Tabela 8.12 apresenta os resultados dos ensaios de remoção do azul de metileno de soluções de variadas concentrações usando carvão ativado comercial (CAP), empregado como padrão de comparação e amostras dos adsorventes de lodo de esgoto (amostras V70060, C70060, C50060 e V50060). As Figuras 8.7 e 8.8 mostram as isotermas linearizadas (experimental e teórico), segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, obtidas usando os dados apresentados na Tabela 8.12.

Tabela 8.12 – Resultados dos ensaios de adsorção de azul de metileno em carvão ativado comercial, usado como padrão de comparação e amostras dos adsorventes de lodo de esgoto.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	C_{red} (mg/L)	$X =$ $C.V$ (mg)	q_e (mg/g)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	C_{red} (mg/L)	$X =$ $C.V$ (mg)	q_e (mg/g)
C50060					V70060				
2,0	0,2	1,8	0,0	1,80	2,0	0,0	2,0	0,0	1,9
4,0	0,2	3,8	0,2	4,0	4,0	0,2	3,8	0,2	3,8
8,0	1,0	7,0	0,4	8,0	8,0	1,0	7,0	0,4	8,0
16,0	2,9	13,1	0,7	13,1	16,0	5,0	11,0	0,5	10,0
32,0	11,1	20,9	1,0	20,9	32,0	15,3	16,7	0,8	15,3
46,0	21,0	25,0	1,2	25,0	46,0	29,5	16,5	0,8	14,9
60,0	25,0	35,0	1,7	35,0	60,0	30,5	29,5	1,5	29,3
V50060					C70060				
2,0	0,6	1,4	0,0	1,4	2,0	0,0	2,0	0,1	2,0
4,0	1,4	2,6	0,1	2,6	4,0	0,1	3,0	0,1	2,0
8,0	3,7	4,3	0,2	4,3	8,0	0,5	7,5	0,4	8,0
16,0	9,9	6,1	0,3	6,1	16,0	3,2	12,8	0,6	12,0
32,0	21,9	10,1	0,5	10,1	32,0	12,0	20,0	1,0	20,0
46,0	34,0	12,0	0,6	12,0	46,0	20,4	25,5	1,3	26,5
60,0	35,9	24,1	1,2	24,1	60,0	33,4	26,5	1,3	26,5

C_0 – Concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e – Concentração no equilíbrio ou residual (mg/L);
 C_{red} – Redução da concentração do adsorvato (mg/L)

X = massa do adsorvato retida (mg)

q_e - Quantidade de adsorvato removido por massa de material adsorvedor (mg/g)

Modelo de Langmuir

Modelo de Freundlich

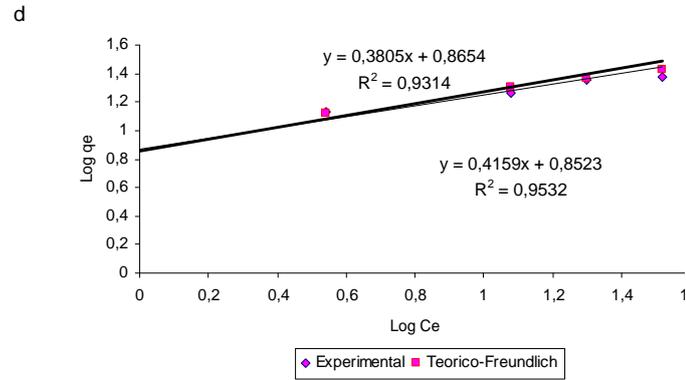
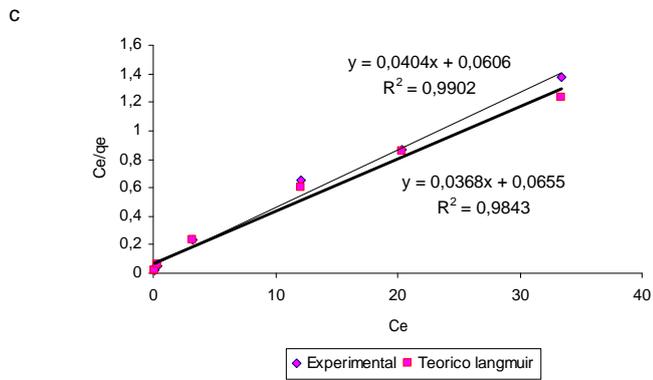
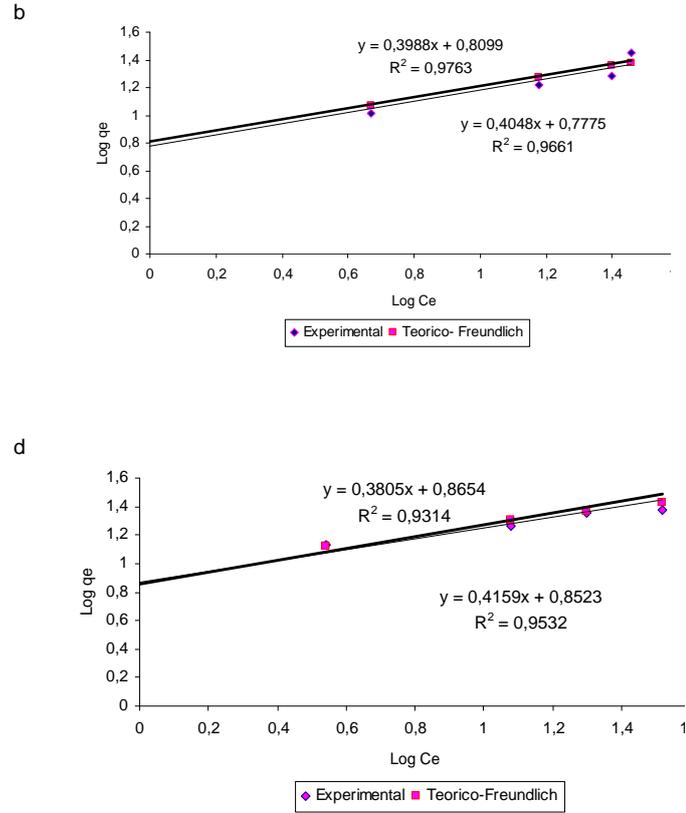
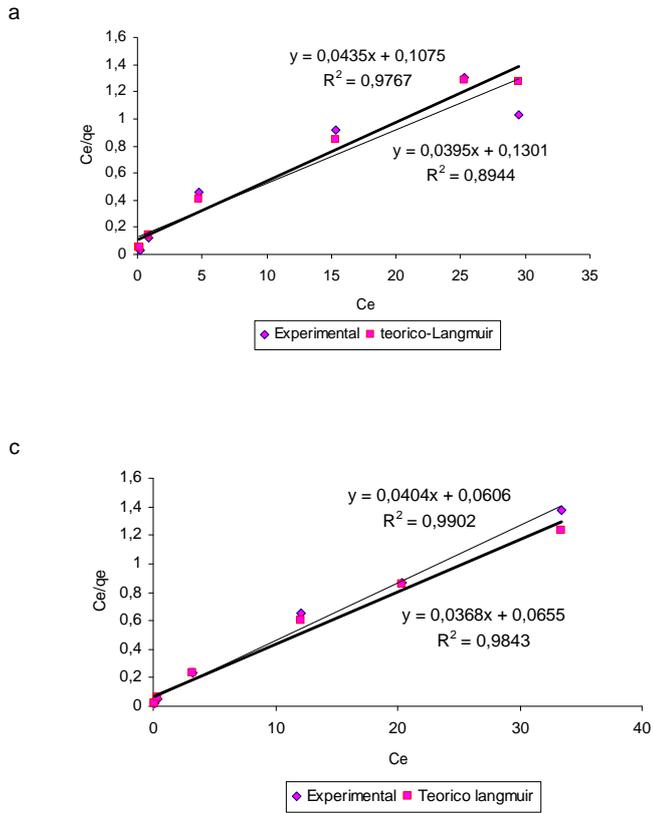


Figura 8.7 – Isotermas de adsorção de azul de metileno em Adsorvente (V70060) (a) e (b) ; Adsorvente (C70060) (c) e (d).

Modelo de Langmuir

Modelo de Freundlich

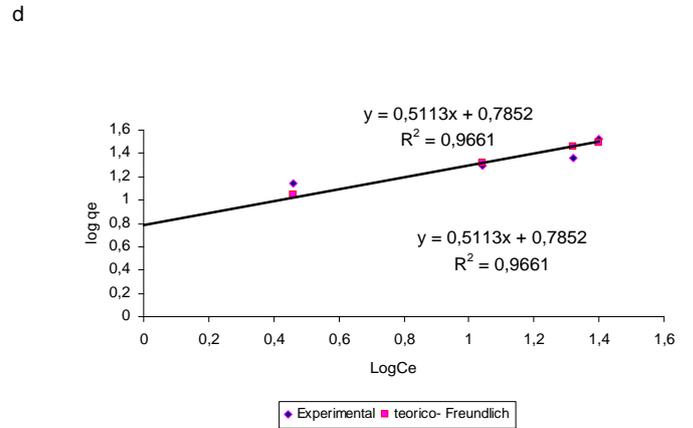
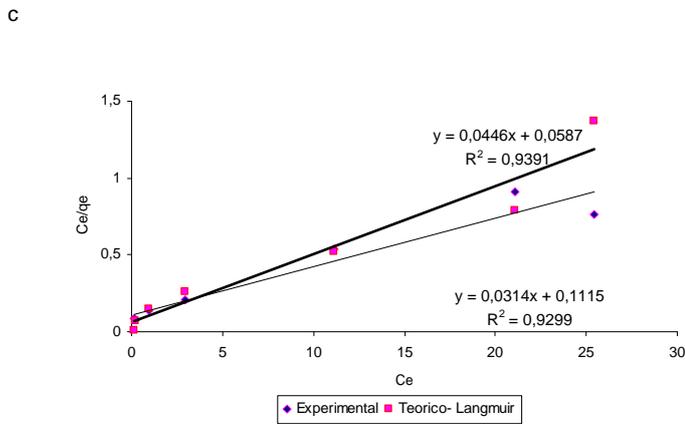
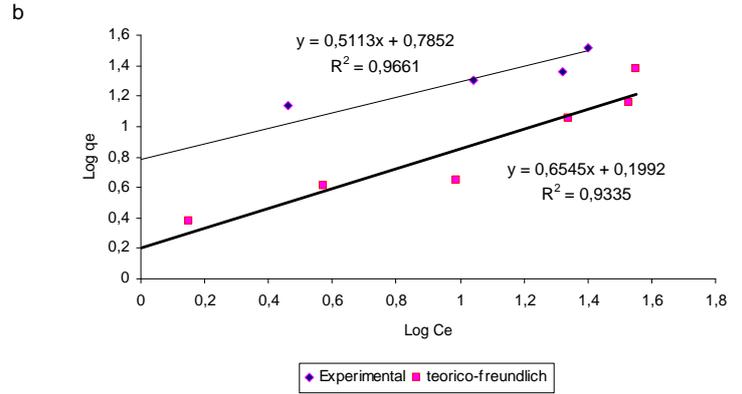
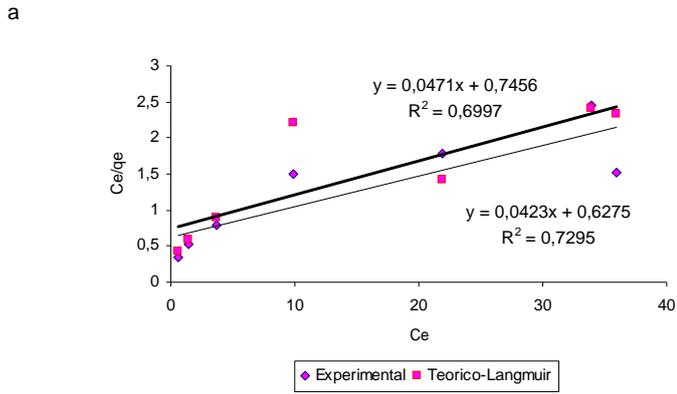


Figura 8.8 – Isothermas de adsorção de azul de metileno Adsorvente (V50060) (a) e (b) ; Adsorvente (C50060) (c) e (d).

As constantes de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich para a amostra de CAP e os diversos adsorventes de lodo de esgoto sanitário estão apresentadas na Tabela 8.14.

Os resultados da Tabela 8.14 obtidos dos cálculos com as isotermas de adsorção das Figuras 8.7 e 8.8, mostram que os adsorventes de lodo de esgoto sanitário possuem elevada capacidade de adsorção e se adequaram aos modelos de Langmuir e de Freundlich,

Os melhores resultados encontrados foram para C50060 com valores de $Q_0=33,78$ e $b= 0,26$ pelo modelo de Langmuir e C70060 para o modelo de Freundlich com os valores de 9,49 e 3,29 para K_F e n respectivamente.

Os adsorventes obtidos da pirólise do lodo de esgoto sanitário apresentaram n entre 1 e 10 (Tabela 8.14), dentro da faixa favorável de adsorção. Altos valores para K e n indicam alta adsorção em toda a variação da concentração estudada, principalmente para amostra C70060 e C50060. No entanto, os baixos valores de n indicam que os melhores resultados foram em concentrações mais diluídas, confirmando pela elevada inclinação da reta, Figura 8.7e 8.8, em comparação ao CAP, no modelo de Freundlich. A constante n indica a eficiência do processo de adsorção, e deve ser sempre maior que 1, e quanto mais próximo de 10 for este valor, mais favorável será o processo (STACHIW et al., 2006)

Tabela 8.14 - Resultados obtidos das constantes das isotermas: modelo de Langmuir e Freundlich.

	Langmuir			Freundlich		
	Q_0	b	R_L	K_F	n	$1/n$
V70060	31,05	0,26	0,65	7,06	2,76	0,36
C70060	27,7	0,14	0,78	9,49	3,29	0,30
C50060	33,78	0,26	0,27	6,31	1,95	0,51
V50060	21,32	0,06	0,89	1,96	1,73	0,57

O baixo valor de $1/n$, indica o melhor resultado capacidade e intensidade alta de adsorção para o azul de metileno. O menor valor encontrado foi para amostra C70060. Os valores de $1/n$, entre 0 e 1 encontrados para todas os adsorventes de lodo de esgoto indicam a heterogeneidade. Os baixos valores de $1/n$ e altos valores de K_F indicam que os adsorventes possuem elevadas capacidades de adsorção, e também grande afinidade adsorvato-adsorventes (ZHANG *et al.*, 2005).

Rozada *et al.*, (2005 e 2006) encontraram para o adsorvente carbonoso de lodo sem ativação, $n = 5,9$ e $K_F = 5,32$ e Calvo *et al.*, (2001) também obtiveram valores aproximados, $K_F = 5,33$ e $n = 5,09$.

Calvo *et al.*, 2001, obtiveram para o adsorvente carbonoso de lodo, quando aplicado o modelo de Langmuir, $b = 0,02$ a $0,34$. Tais resultados são próximos ao encontrados neste trabalho, $0,06$ a $0,26$.

Rozada *et al.*, (2006) usando adsorbato azul de metileno obteve os seguintes resultado para as constantes de Langmuir $b = 0,56$ e $Q_0 = 10,34$ para lodo do pirolisado sem ativação.

O fator R em todos os adsorventes em estudo teve resultados entre 1 e 0, ou seja favorável para adsorção.

9 CONCLUSÕES

Inicialmente com a caracterização do lodo de esgoto sanitário aeróbio da ETE Belém, foi possível fazer uma análise preliminar da possibilidade de utilização deste como precursor de material adsorvente e óleo combustível. O poder calorífico do lodo foi de 6,60 kJ/g e o teor de carbono variou entre 22,3 e 22,9%.

Considerando a produção de adsorventes com maiores teores de resíduo carbonoso, as pirólises realizadas em atmosfera de dióxido de carbono forneceram os melhores resultados, variando de 22 – 30% , enquanto nas pirólises realizadas sob vácuo os percentuais de carvão foram de 12 – 21%. Conseqüentemente, os teores de gases produzidos foram superiores nas pirólises sob vácuo.

Considerando a produção de óleos, os melhores resultados aconteceram variando de 12 – 18%, enquanto os resíduos carbonosos variaram entre 20 – 30% e os teores de gases não superaram 17%.

O óleo pirolítico de natureza pesada apresentou apenas um pequeno teor de hidrocarbonetos, cerca de 1% de HC alifáticos e 1-2% de HC aromáticos. O poder calorífico foi de 34,6 kJ/g, indicando uma melhoria expressiva em relação ao apresentado pelo lodo. O processo da pirólise trouxe grande melhoria energética do produto, podendo ser utilizado como óleo de combustão.

Os adsorventes obtidos apresentaram grande heterogeneidade, presença de poros irregulares. O ensaio do iodo indicou uma microporosidade elevada, 618 mg/g; indicativo que os constituintes minerais presentes apresentam grande capacidade de retenção de moléculas pequenas.

Apesar dos resultados de microporosidade para os adsorventes obtidos em atmosfera de dióxido de carbono serem os melhores, na faixa de 641 – 676 mg/g, isto significa somente 4 – 9 % de melhoria em relação ao obtido com as cinzas. Entretanto, para a mesoporosidade e capacidade de troca catiônica, há um aumento de 233 – 367%. Em atmosfera com vácuo o resultado foi muito parecido com o de atmosfera oxidativa, mas com significativa melhora para a mesoporosidade.

No adsorvente obtido em atmosfera de nitrogênio e temperatura mais baixa os resultados de mesoporosidade e microporosidade foram de aproximadamente 64% e 71 % inferior do que o de dióxido de carbono.

Os adsorventes testados apresentaram baixa capacidade de retenção de fenóis.

A quantificação da adsorção usando os modelos de Langmuir e Freundlich, usando o azul de metileno como adsorvato, indicaram que os melhores adsorventes foram as amostras ativadas com gás carbônico a C50060 e C70060, porém todas as amostras testadas tiveram um bom resultado para adsorção.

Tais resultados mostram que a potencialidades do emprego do lodo de esgoto sanitário como alternativa para destinação na produção de óleo combustível e de adsorventes que podem ser utilizados no tratamento de efluentes industriais.

10 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos utilizando outros adsorvatos para verificar a eficiência dos adsorventes obtido do lodo de esgoto;
- Ativar os adsorventes de lodo de esgoto empregando técnicas variadas como ativação química com ácido e sais;
- Para o óleo obtido, realizar outras caracterizações como do enxofre, viscosidade e estudar meios para melhorar suas características por exemplo purificação.

11 REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington, 2005

ANDREOLI, C. V. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final-departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-** UFMG- Belo Horizonte- Sanepar- 2001.

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19a Edição. APHA/AWWA/WEF, 1995.

ASTM – American Society for Testing and Materials; **Standart Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon/ D4607-94**.

ASTM- American National Standart- standart **Test Method for Heat of Combustion of liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb calorimeter-** D240-02

BAGREEV A. BANDOSZ Teresa J., LOCKE David C. **Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge- derived fertilizer**. Carbon 39,2001- 1971-1979.

BAHADUR N. P., BOOCOCK D. G. B., KONAR S.r K. **Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: evaluation of fuel properties**. Energy & fuels, 1995- 246-256p.

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

CALVO L. F., OTERO M., MORÁN A., GARCÍA A. I. **Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments**. Bioresource Technology 80, 2001-143-148p.

CARBOMAFRA, Método de análise - MA03: **Valor de Azul de Metileno**, 1999.

CHEN X., JEYASEELAN S., GRAHAM N. **Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge**. Waste management 22, 2002- 755-760p

CLAUDINO A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Tese de mestrado, Florianópolis, 2003.

DANDIK, L., AKSOY, H.A., **Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor.** Fuel processing, 57 1998, 81-92p.

DANDIK, L., AKSOY, H.A., **Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor.** Energy 16, 1999, 1007-1010p.

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

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

DOSHI, V. A., VUTHALURU, H.B., BASTOW T. **Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge-** Fuel processing technology 86, 2005- 885-897p.

DOYE Y, HAYASHI T, SUZUKI A, OGI T. **Analysis of oil derived from liquefaction of sewage-sludge.** Fuel 71: (9) 1071-1073 Sep ,1992.

DOYE, Y, INOUE S, OGI T, YOKOYAMA S. **Distribution of nitrogen to oil products from liquefaction of amino acids.** Bioresource Technology 64: (2) 157-160 May, 1998.

EPA- Environmental Protection - Agency US- **Method 3630C silica Gel Cleanup,** December 1996.

FULLANA, A., CONTRERAS Jesse, A. STRIEBICH, Richard C., SIDHU, Sukh S.- **Multidimensional GC/ms analysis of pyrolytic oils.** J. Anal. Appl. Pyrolysis 74 (2005) 315–326p.

GASPAR, P. M. F. **Pós - tratamento de efluentes de reator UASB em sistema de lodos ativados visando remoção biológica de nitrogênio associada a remoção físico- químico de fósforo.** Dissertação de mestrado - São Paulo . 2003.

GASCÓ, G., MÉNDEZ Ana, GASCÓ J. M. **Preparation of carbon- based adsorbents from sewage sludge pyrolysis to remove metals from water.** Desalination 180, 2005- 245-251.

SANEPAR-Companhia de saneamento do Paraná. Disponível em: <<http://www.sanepar.com.br> > Acesso em: 17 Julho de 2006.

IMHOFF, K. R., IMHOFF, Karl R.- **Manual de Tratamento de águas residuárias.** 26º edição alemã- Editora Edgard Blucher Ltda, 1996

INGUANZO, M., MENENDE, Z J.A. , FUENTE E., PIS J.J.. **Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001- 943-954p

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

JORDÃO, Eduardo Pacheco - Tratamento de esgotos domésticos – 3 .ed- Rio de Janeiro- **ABES**,1995

LANÇAS, F.M., CARRILHO, E.- **Group-Type Fractionation of petroleum and Alternative Fuels by Column Liquid chromatography.** Journal of high Resolution chromatography, 1989- USP- São carlos- SP.

MÉNDEZ A., GASCÓ G.. **Optimization of water desalination using carbon-based adsorbents.** Desalination 183, 2005-249-255p.

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-2005-169-177p.

MARTÍN, M. J., SERRA, E., ROS, A., BALAGUER M. D., RIGOLA M. **Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application un a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment.** Carbon 42, 2004- 1389-1394p.

MARTÍN, M. J., SERRA, E., ROS, 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 94, 2003- 231-239p.

- MENENDEZ, J.A. , DOMÍNGUEZ, A. , INGUANZO, M., PIS J.J. **Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (NWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue.** J. Anal. Appl. Pyrolysis 74, 2005-406-412p.
- MENEZES, R., NESSA , I., MENEZES, M.. **O plasma – solução final para os resíduos perigosos.** Seminário de meio ambiente, ABM- Associação brasileira de Metalurgia e Materiais, 1999, São Paulo.
- MIKI, M. K. **Utilização de polímeros para condicionamento de lodo de ETE para desidratação em filtro prensa de placas.** Dissertação de Mestrado – São Paulo-1998.
- MOCELIN, C.. **Obtenção de óleo combustível a partir de lodo de esgoto sanitário oriundo de reatores de anaeróbios (RALFs).** Trabalho de diplomação, Curitiba, 2002
- MOCELIN, .C., ASSIS, L.M., TELES, C.R., LANÇAS,F.M., **Óleo combustível obtido de lodo de esgoto sanitário-** I simpósio Latino americano sobre Biossólidos- São Paulo , 2003.
- OLIVARES-G. E. **Estudo da Pirólise Rápida de Capim Elefante em Leito Fluidizado Borbulhante mediante a Caracterização dos Finos de Carvão.** Dissertação de doutorado. FEAGRI, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2002
- ORTIZ N. **Estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução.** Tese doutorado, São Paulo, 2000.
- OTERO, M. , ROZADA, F., CALVO, L. F., GARCÍA, A. I. MORÁN, A.. **Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge.** Dyes and Pigments 57, 2003- 55-65p.
- PAN S.C., LIN C., TSENG D. **Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater.** Resources Conservation & Recycling 39, 2003, 79-90p.
- PEGORINI, E.S., ANDREOLI, C. V., SOUZA M. L. P. **Produção e disposição final do lodo de esgoto na reciclagem agrícola da região metropolitana de Curitiba - PR.** Simpósio sobre biossólidos no âmbito mercosul- São Paulo, 2003.

ROZADA, F., OTERO, M., PARRA, J. B., MORÁN, A., GARCÍA A. I.- **Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres characterization and utilization for the removal of pollutants from water**-Chemical Engineering Journal, 2005- 161-169p.

REINOSO, F. R.; SÁBIO, M. M.; **Textural and Chemical Characterization Microporous Carbons**. Advances in Colloid and Interface Science 76, 1998,271–294p.

RIO, Sebastien, BRASQUET, Catherine, COQ ,Laurence Le, COURCOUX, Philippe, CLOIREC, Pierre Le. **Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation-application air and water treatments**. Chemosphere 58, 2005-423-437p.

ROS A. LILLO – RODENAS, M. A., FUENT, E., MONTES,N.C. MARTIN, M. J. LINARES, S. A. **High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors**. Chemosphere, 2006.

SANARE – **Revista técnica da sanepar** v.6 n.6 junho a dezembro/1996. pg. 19 Curitiba

SAWAYAMA, S, INQUE, S, YAGISHITA, T, OGI, T, YOKOYAMA, SY. **Thermochemical liquidization and anaerobic treatment of dewatered sewage-sludge**. Journal of Fermentation and Bioengineering 79 : (3) 300-302 , 1995.

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

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

SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**, Dissertação de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, , Campinas, 2001.

SOARES M. E. **Desenvolvimento de um método cromatográfico para fracionamento de compostos ácidos, básicos e neutros**- Tese de mestrado- São Carlos, 1984-USP-SC

STACHIW, R., CENTENO, T.M., NEVES, F.J., ASSIS L.M. Estudo da capacidade adsorptiva de compostos orgânicos em xisto- 6º Encontro Brasileiro de adsorção-Maringá-Pr, 2006.

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

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

TAY, J. H., CHEN, A. G., JEYASEELAN, S., GRAHAM, N. **Optimizing the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk.** Chemosphere 44, 2001- 45-51p.

UDAETA M. E. M.; MACIEL Francisco de Aragão Antunes, GERALDO Francisco, KANAYAMA Paulo Helio. **Energia do biogás do reuso da água do esgoto dentro do planejamento energético** . Artigo técnico PCH Notícias SHP News-8p

VLASSOV D., **Combustíveis, combustão e câmaras de combustão.** Editora da UFPR, 2001.

YOKOYAMA, S, SUZUKI, A, MURAKAMI M, OGI ,T, KOGUCHI, K, NAKAMURA E. **Liquid fuel production from sewage-sludge by catalytic conversion using sodium-carbonate.** Fuel 66: (8) 1150-1155, Aug 1987.

WASHINGTON STATE DEPARTMENT OF ECOLOGY, **analytical methods for petroleum hydrocarbons**, publications nº ECY 97-602, june 1997

ZHANG F., NRIAGU J. O., ITOH Hi. **Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge.** Water Research 39, 2005- 389-395.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)