

II-044 - POTENCIAL DO CARVÃO RESULTANTE DA PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO DOMÉSTICO COMO ADSORVENTE EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

Murillo Barros de Carvalho⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental e Mestre em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins. Professor e Pesquisador do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Campus Imperatriz-MA.

Glaucia Eliza Gama Vieira⁽²⁾

Química Industrial e Doutora em Química pela Universidade Federal Fluminense. Coordenadora do Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis (LEDBIO), professora adjunta e pesquisadora da Universidade Federal do Tocantins (UFT), Campus Palmas-TO.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Newton Bello, S/Nº – Bairro Vila Maria – Imperatriz-MA- CEP: 65.906-335- Brasil - IFMA-Campus Imperatriz - Tel: (99) 3525-4745/3525-6303 - e-mail: murillo.carvalho@ifma.edu.br

RESUMO

Em processos de tratamento biológicos de esgoto sanitário parte da matéria orgânica é convertida e outra é absorvida, fazendo parte da biomassa microbiana, denominada genericamente de lodo de esgoto, compostos principalmente de sólidos biológicos. O aumento da produção de lodo, devido ao aumento do número de estações de tratamento de esgoto, juntamente com a diminuição das rotas de deposição final desse resíduo, tem levado a uma grande procura por novas alternativas de destino final que estejam adequadas com a legislação e de acordo tanto em termos econômicos como ambientais. Este trabalho teve como objetivo verificar se o sólido obtido na pirólise do lodo de esgoto pode produzir adsorventes com capacidade de retornar ao processo de purificação de efluentes.

A literatura aponta diversos fins para essa fração, sendo apontado seu uso principalmente como adsorvente de baixo custo devido a sua porosidade relativamente alta, estabilidade e baixa potencial como combustível. A amostra coletada foi seca e estabilizada para ser analisada no laboratório, foram realizadas a caracterização quanto a: densidade, verdadeira ou real, determinada utilizando a técnica de picnometria com difusão a gás hélio, que obteve valor médio de 1,5047 g/cm³; porosidade do sólido foi realizada com o auxílio de um porosímetro de mercúrio, com média do tamanho dos poros de 19,093 nm; Teste de Azul de Metileno pelo método ASTM D 2652-76, com capacidade adsorver média de 98,83%.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de Esgoto, Pirólise, Carvão, Adsorvente.

INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas que qualquer cidade enfrenta é o grande número de resíduos por ela gerado. Frente a essa grande questão ambiental, os esgotos de algumas cidades brasileiras têm sido tratados, por diversos sistemas tecnológicos, em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Só que mitigar, remediar, evitar e dispor resíduos exige elevado orçamento e nem sempre são ambientalmente sustentáveis

Isso porque nos processos biológicos de tratamento de esgotos parte da matéria orgânica é absorvida e convertida, fazendo parte da biomassa microbiana denominada genericamente de lodo biológico ou secundário, compostos principalmente de sólidos biológicos. Trata-se de um material heterogêneo cuja composição depende do tipo de tratamento empregado para purificar o esgoto e das características das fontes geradoras – população, indústrias, agricultura e pecuária

No Brasil não existem dados consistentes acerca da produção, tratamento e disposição final de lodos, e boa parte das ETEs encaminham esse material para finalidades improdutivas como é o caso de aterros sanitários, disposição no solo ou incineração. O gerenciamento desse material pode chegar até a 60% do custo de operação da ETE. Essa produção de lodo vem incentivando, nos últimos anos, a aplicação de tecnologias que visem o reaproveitamento do lodo residual gerado.

Uma solução a longo prazo para o uso dessa biomassa como matéria-prima na produção de bioprodutos, é a aplicação de processos termoquímicos, como a Pirólise. Tal processo consiste na decomposição química da biomassa, por baixas temperaturas ($400^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$), em meio inerte (não oxidante). É um processo constituído por uma série de reações complexas, com produção de uma fração volátil de gases, vapores orgânicos condensáveis (fração líquida orgânica) e fração sólida, que podem ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos.

O sólido carbonoso obtido no processo de pirólise, além de combustível, tem ou poderá ser aplicado, na adsorção de poluentes gasosos e líquidos tais como o tolueno, o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de nitrogênio, fenol, tintura e mercúrio além da purificação, separação, armazenamento, processamento de alimentos, bebidas, produtos químicos e farmacêuticos.

O carvão tem sua aplicação datada de 2000 a.C., quando os egípcios já o utilizavam para purificar água. Posteriormente, a maior utilidade do carvão ativado foi na I Guerra Mundial, produzido na forma granular para ser utilizado nas máscaras de gás. Após a década de 50 foi desenvolvida a manufatura de carvão ativado em pó e o seu uso foi amplamente estendido para a purificação de água e no controle na emissão de poluentes

No século XIX, foi demonstrado que, para descolorização de materiais, as propriedades são inerentes ao material, dependem da temperatura do meio de processamento e que também deve-se levar em conta o tamanho das partículas em questão.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção de informações de características do carvão (ou sólido) resultante da pirólise de lodo de esgoto, como potencial para adsorção de compostos em processo de purificação de efluentes.

Demonstrando assim, uma possibilidade de introdução de um resíduo (carvão da pirólise), provinda de um processo energético que teve como percussor outro resíduo (lodo de esgoto), na cadeia produtiva, revertendo este resíduo em um material com potencial valor econômico. Outro importante fator é que o lodo de esgoto é um resíduo com grandes problemas gerenciais para o saneamento. Se reintroduzido no processo, até mesmo de tratamento de esgoto ou água, certamente os ganhos ambientais serão bastante, reduzindo custos e valorando um resíduo indesejável.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis da Universidade Federal do Tocantins (LEDBIO/UFT). As amostras de lodo residual para a realização do processo de pirólise foram coletadas segundo a NBR 10.007, na Estação de Tratamento Vila União, localizada na cidade de Palmas – TO (Figura 1).

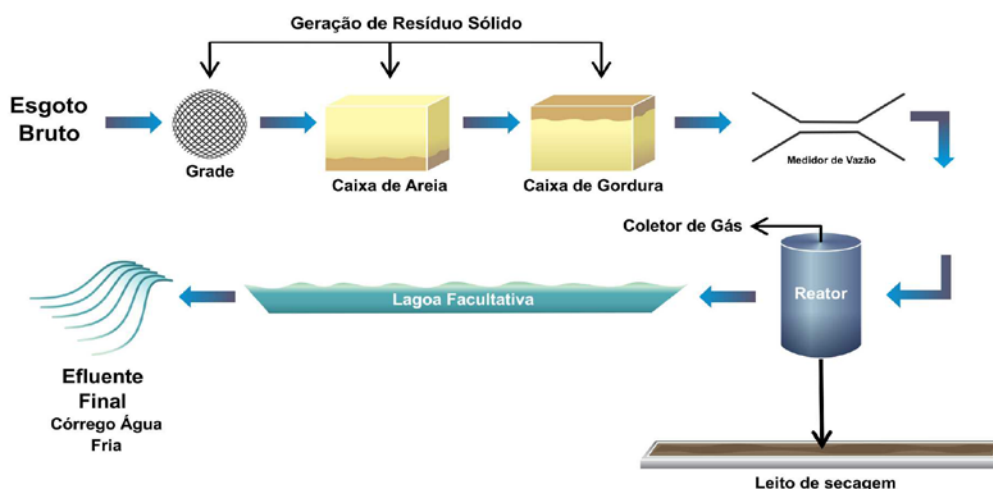


Figura 1: Ilustração da ETE Vila União, em Palmas, Tocantins.
Fonte: CÓLEN (2011)

O lodo, virgem e livre de CaO, foi coletado diretamente da descarga do reator UASB e exposto a radiação solar para secagem. A amostras de lodo de esgoto foi submetida a um processo de pirólise em atmosfera inerte, em forno de bancada horizontal de leito fixo. As variáveis do sistema são a temperatura, o tempo de detenção e a taxa de aquecimento, que foram escolhidas em função de trabalhos realizados pelo grupo LEDBIO (LEAL, 2010 e SILVA, 2012), onde a grande parte de voláteis se desprende do lodo a uma temperatura igual ou superior a 550°C. A amostra foi pirolisada a uma temperatura de 550°C, taxa de 30°C/min a um tempo de 180 min (Figuras 2 e 3)



Figura 2: Forno de bancada horizontal de leito fixo



Figura 3: Sistema de pirólise do lodo – entrada de gás, tubo, conjunto de vidraria e lavadores de gases.

Com o carvão foram realizadas a caracterização quanto a: densidade, verdadeira ou real, determinada utilizando a técnica de picnometria com difusão a gás hélio; porosidade do sólido foi realizada com o auxílio de um porosímetro de mercúrio; Teste de Azul de Metileno pelo método ASTM D 2652-76

RESULTADOS E DISCUSSÕES

DENSIDADE

A densidade à Hélio encontrada foi de 1,0547 g/cm³. Além das respostas que relacionam a fração sólida da pirólise, com a utilização como combustível a densidade também está relacionada à capacidade de adsorção do carvão, haja vista que um sólido carbonoso que possui maior densidade frequentemente possuem maior capacidade de adsorção por unidade de volume. O material analisado apresentou boa densidade se comparado aos outros sólidos carbonosos identificados na literatura (DINIZ, 2005).

Na verdade a densidade é reflexo do comportamento de redução da massa e do volume durante o processo de pirólise. Podendo supor que, na fase inicial do processo de pirólise, entre 90°C e 120°C, ocorre um processo de desidratação da amostra, sem ocorrer uma maior degradação dos compostos químicos da amostra. Já em trabalhos realizados pelo grupo LEDBIO (LEAL, 2010; CÓLEN, 2011) concluiu-se que acima de 350°C até 550°C há uma perda considerável de massa por parte do lodo anaeróbio estudado, a partir daí as perdas apresentam-se significativas apenas em temperaturas superiores a 950°C.

Sendo, portanto importante realizar um paralelo entre a temperatura e o aumento da densidade, em virtude que, quanto maior for a temperatura, maior poderá ser o número de poros, tendo assim, uma maior densidade.

POROSIDADE

A porosimetria por intrusão de mercúrio tem por objetivo determinar o tamanho médio dos poros. Isto acontece pelo fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não molhante, não conseguindo penetrar espontaneamente em pequenos poros, a menos que se aplique uma pressão sobre ele. Na Tabela 1 são demonstrados os resultados de porosidade comparados com a fração sólida da pirólise. O sólido analisado se

comporta como um adsorvente com meso e macroporos, necessitando uma subsequente ativação, em atmosfera oxidante para obtenção de maior quantidade de poros e aumento da área superficial.

Tabela 1: Resultados da porosimetria por intrusão de mercúrio

	TAMANHO MEDIDO DOS POROS (NM)	DENSIDADE VOLUMÉTRICA (G/ML)	DENSIDADE APARENTE (G/ML)
Média das Amostras	19,093	1,3956	1,60872

O sólido sob baixa taxa de aquecimento e maior temperatura, fica sujeito a sucessivas reações de clivagem, desidratação, descarbonilação, descarboxilação, rearranjo e desidrogenação. Quando se reduz a taxa de aquecimento, aumenta-se o tempo de residência, favorecendo o rompimento das ligações pela formação de gases.

Associado ao aumento da temperatura, há um importante incremento das reações de eliminação, aumentando a concentração de carbono no sólido, especialmente na forma de anéis aromáticos, que por sua vez mostram maior resistência à degradação térmica.

TESTE DE AZUL DE METILENO

O Azul de metileno é muito usado como modelo para testar a adsorção de compostos orgânicos em carvão ativo (DINIZ, 2005). Segundo Moreno (2005), a análise de azul de metileno pode ser utilizada para estimar a mesoporosidade de um carvão ativado. Sendo definido como a quantidade de azul de metileno descolorida por unidade de massa de carvão ativo ou pela porcentagem do composto adsorvido, em função da absorbância lida no espectrofotômetro.

Na Tabela 2 são demonstrados os resultados, em porcentagem de adsorção do azul de metileno, para cada experimento.

Tabela 2: Resultados da Adsorção do Azul de Metileno

CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO	PORCENTAGEM	ADSORVIDO
3,33 mg/L	98,83%	328,12 mg/g
5 mg/L	98,33%	488,24 mg/g
10 mg/L	99,93%	993,89 mg/g

Os resultados mostram que mesmo a uma concentração de 10mg/L de corante, o sólido não chegou a saturação, visto a capacidade de adsorção manteve-se em todas as concentrações. Esse resultado é esperado em função de que o azul de metileno caracteriza a amostra pela presença de meso e macroporosidade, diagnosticado também neste trabalho pelos resultados de porosimetria de mercúrio. Logo é possível identificar, com os resultados de azul de metileno, que o sólido apresenta uma característica de mesoporosidade. Em carvões ativados comerciais estudados por Diniz (2005), encontrou-se resultados de adsorção de azul de metileno de 99,4%. O mesmo resultado foi obtido no estudo de Silva (2009), que encontrou para carvões ativados comerciais 99,5% de adsorção. A mesma autora em seu estudo de carvão ativado de casca de arroz por ativação química (NaOH) chegou a remoção de 98,1% desse corante.

Neste estudo obtiveram-se resultados bem semelhantes aos citados na literatura para os carvões ativados comerciais, indicando assim, que o lodo de esgoto, poderá ser um precursor de carvão de mesoporosidade.

É importante ressaltar que, tanto a matéria prima, quanto o método de ativação, contribuem para as propriedades do carvão ativado obtido; neste estudo em particular, resultou num adsorvente com alta capacidade de descoloração. Característica própria de sólidos com mesoporosidade, que segundo a literatura, possui características de adsorção de corantes (LIU et al., 2010).

POTENCIAL PARA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO EM EFLUENTES

Os resultados deste trabalho não diferenciam dos já citados no corpo deste, ao contrário, apenas abre uma possibilidade de introdução de um resíduo (fração sólida da pirólise), provinda de um processo energético que teve como percussor outro resíduo (lodo de esgoto), na cadeia produtiva, revertendo este resíduo em um material com alto poder econômico agregado. São apresentados na Tabela 3 os resultados de todos os parâmetros utilizados neste trabalho.

Tabela 3: Resultados encontrados para o carvão da pirólise de lodo de esgoto

CONDIÇÕES DA PIRÓLISE			RESULTADOS ENCONTRADOS		
TEMPERATURA (°C)	TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)	TEMPO (MIN)	DENSIDADE (G/CM ³)	POROSIDADE (NM)	AZUL DE METILENO (%)
500	4	45	1,0547	19,093	98,83

As aplicações industriais do carvão fundamentam-se no fenômeno da adsorção, tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. De acordo com Dayton e Basta (2001), em tratamento de águas (ETAs) os carvões pulverizados e granulados são muito empregados para eliminação da cor, turbidez, odor, sabor, pesticidas e outros poluentes. Eles são utilizados, também, para a descloração de águas com alto teor de cloro. Também podem ser utilizados no tratamento de águas residuárias em estação de tratamento de esgotos (ETEs), por meio de reatores de leito fluidizado, pois possui capacidade de aderência aos microrganismos em suas partículas.

São utilizados, na indústria alimentícia, no processo de clarificação via adsorção de elementos corantes presentes no produto a ser tratado, na produção de açúcar, óleos vegetais, xaropes, ácidos orgânicos e glicerina.

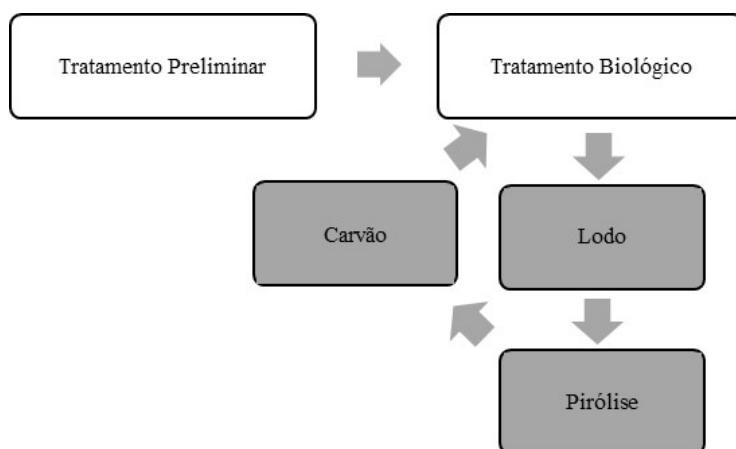


Figura 4: Ciclo de Sustentabilidade para o tratamento de esgoto, produção de energia, e reintrodução de carvão no tratamento biológico ou pós tratamento.

Outros exemplos de aplicação são: Purificação de álcool, remoção de mercúrio de efluentes, descafeinização de café, adsorção de iodo radioativo, filtros de cigarros e clarificação de vinho.

O carvão ativado pode ser utilizado para fins de purificação e tratamento de insumos para a indústria têxtil, água de lavanderias, manutenção de mecânica pesada (ônibus) e lava a jatos que, provém das caixas separadoras de água/óleo que retiram o óleo bruto, no tratamento de intoxicações intestinais, na purificação de água para hemodiálise, nos filtros de cigarros entre outros (MAHAPATRA et al., 2012).

Efluentes contendo metais como cádmio, cobre, chumbo e cromo exibem elevada biotoxicidade, em geral com efeitos acumulativos no bioma. A remediação de efluentes contaminados pode ser feita por adsorção de carvão ativo, argilas e sílica (FENG et al., 2004)

A tecnologia é um incentivo ao reaproveitamento de resíduos sólidos diversos, que gera materiais de maior valor agregado e evita a disposição inadequada dos recursos no meio, como mostrado na Figura 4. (VIEIRA et al., 2009; POKORNA *et. al.*, 2009; INGUANZO *et. al.*, 2002)

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais mostram que o processo de pirólise pode ser também adequado para a preparação de adsorventes. A fração analisada apresentou poucas características adsorvente, mas grande proximidade com materiais carbonosos denominados na literatura como carvão ativado. No entanto, mais estudos serão necessárias para melhorar o método e as propriedades do material final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, E. R. H. Estudo de Polímeros Naturais como Auxiliares de Flocculação com Base no Diagrama de Coagulação do Sulfato de Alumínio. São Carlos. 1992. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 1992.
1. COSTA, E. R. H. Metodologia para o uso AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19º ed. American Public Health Association, New York, 1995.
2. CÓLEN, A. G. N. Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). ed. Palmas: Universidade Federal do Tocantins, 2011.
3. DAYTON, E. A.; BASTA, N. T. Characterization of drinking water treatment residuals for use as a soil substitute. J. Water Environment Research, v. 73, Jan/Feb 2001.
4. DINIZ, J. Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. Santa Maria: Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2005.
5. FENG, Q. et al. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science, v.278, 2004. p.1-8.
6. INGUANZO M. *et al.* On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. J. Anal. Appl. Pyrolysis, v.63, p.209–222, 2002.
7. LEAL, E. R. Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bioóleo combustível. Palmas-TO: Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, 2010.
8. LIU, C. et al. Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite. Bioresource Technology, 2010. p.1097–1101.
9. MAHAPATRA, K.; RAMTEKEB, D. S.; PALIWAL, L. J. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 95, May 2012. p.79–86.
10. MORENO, R. M. . E. A. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas: [s.n.]. 2005. p. 1-6.
11. POKORNA E. *et. al.* Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. Fuel. 2009.
12. SILVA, J. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. Porto Alegre-RS: Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
13. SILVA, J. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. Porto Alegre-RS: Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
14. SILVA, L. C. A. Estudo de pirólise de lodo de esgoto em reator de leito fixo em escala laboratorial. Palmas: Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, 2012.
15. VIEIRA, G. E. G. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. Bioresource Technology, 2009. p.1544-1547.



2. combinado de polímeros naturais como auxiliares de coagulação. XVII CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA. 1993. Anais. Natal, RN, 1993.
3. COSTA, E. R. H. Aumento da capacidade de estações de tratamento de água através da seleção de coagulantes e auxiliares de floculação especiais. XVIII CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL 1995. Anais. Salvador, BA, 1995.
4. DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de tratamento de Água - V. I e II. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil, 1993.
5. DI BERNARDO, L. Comparação da Eficiência da Coagulação com Sulfato de Alumínio e com Cloreto Férrico - Estudo de Caso - VI SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 1994. Anais. Florianópolis, 1994.
6. DI BERNARDO, L. Comunicação pessoal sobre Técnicas de Tratabilidade. 1993/1995.