

ENRIQUECIMENTO DE CARBONO EM CARVÕES OBTIDOS A PARTIR DO LODO DE ESGOTO

Glaydson Simões dos Reis

Doutorando em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais/UFRGS. (gueufloyd@hotmail.com)

Rafaela de Santana Lima

Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental/UEFS. (rafaelasantana07@yahoo.com.br)

Sandra Maria Furiam Dias

Doutora em Saúde Pública/USP. Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual de Feira de Santana. (smfuriam@uefs.br)

Tereza Simonne Mascarenhas Santos

Doutora em Química/UNICAMP. Departamento de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Feira de Santana. (tereza.simonne@gmail.com)

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados da caracterização físico-química de lodo de esgotos de diferentes Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) domésticos em Feira de Santana, Bahia: ETE Contorno, tratamento aeróbio, e ETE Subaé, tratamento anaeróbio. O objetivo deste estudo é correlacionar o enriquecimento de carbono após a pirólise do lodo com a razão molar N/C, e avaliar o potencial do lodo dessas Estações de Tratamento como matéria-prima para produção de carvão ativado. As amostras foram coletadas nos meses de março a junho de 2011, para o lodo anaeróbio, e de agosto a outubro de 2011, para o lodo aeróbio. Os parâmetros físico-químicos monitorados foram pH, nitrogênio total Kjeldahl, umidade, sólidos totais voláteis a 550°C (STV) e carbono orgânico total e carbono por CHN após pirólise. Os resultados mostraram diferenças em função do tipo de tratamento, com destaque para maior enriquecimento de carbono nas amostras da ETE-Contorno. Esse material pode ser melhor aproveitado na produção de carvão ativado, enquanto o lodo anaeróbio, com menor teor de carbono, indicado na produção de materiais catalíticos ou cerâmicos.

Palavras-chave: Lodo de ETE, aeróbio, anaeróbio, pirólise.

Abstract

This work intends to show the results of physico-chemical characterization of sewage sludge from 2 wastewater treatment plants in Feira de Santana, Bahia: ETE Contorno, aerobic treatment, and ETE Subaé, anaerobic treatment. The work correlated carbon enrichment after pyrolysis of the sludge with the molar ratio N/C. The samples were collected from March to June 2011 for the anaerobic sludge, and from August to October 2011 for the aerobic sludge. The general properties of the sludge were determined as follows: pH, total nitrogen (extracted by Kjeldhal digestion), total organic carbon and solid total volatile (by gravimetric method). The carbon content after pyrolysis was determined by CHN. Experimental results showed the influence of the sewage treatment on the pyrolysis behavior of the different sewage sludges. Higher carbon enrichments were obtained for sludges of ETE-Contorno. This material can be used in the production of activated carbon, while anaerobic sludge, with lower carbon content, may be used in the production of catalytic or ceramic materials.

Keywords: Sludge of ETE, aerobic, anaerobic, pyrolysis.

INTRODUÇÃO

O aumento na produção de lodo de esgoto, principal subproduto das estações de tratamento de esgoto sanitário, é um grande problema a ser enfrentado pelos profissionais da área de saneamento ambiental. Cerca de metade dos custos operacionais de uma estação de tratamento é aplicada ao manejo do lodo, de modo que encontrar alternativas que minimizem este impacto representa um grande desafio tecnológico e econômico (SMITH *et al.*, 2009).

A quantidade e a natureza do lodo produzido pelas Estações de Tratamento de Esgoto dependem tanto da carga orgânica aplicada quanto do tipo de tratamento empregado, anaeróbio ou aeróbio, assim como da configuração física do sistema adotado. Os lodos provenientes de reatores anaeróbios possuem baixa produção de sólidos totais quando comparados com lodos de reatores aeróbios. Segundo Campos (2000), de maneira geral, a produção per capita diária de lodo, para os processos aeróbios, é da ordem de 20 a 35g de sólidos secos, e para os processos anaeróbios, de 3 a 15 g de sólidos secos. Essa diferença pode ser justificada considerando que as moléculas de gás metano, produzidas na digestão anaeróbia, contêm grande parte da energia química inicialmente contida no material orgânico fermentado. Dessa forma, a energia disponível para o processo anabólico é diminuída, o que, conseqüentemente, reduz a produção de lodo. No caso da digestão aeróbia, 50% ou mais da matéria orgânica é convertida em lodo e o resto é liberado pelo processo de gaseificação e/ou liquefação (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001).

Após desaguamento e completa estabilização do lodo de esgoto no leito de secagem, a maior parte desse lodo é disposta em aterros sanitários, ou pode ser utilizado como insumo agrícola. Contudo, cada uma dessas alternativas apresenta importantes limitações, tais como o controle de microorganismos patogênicos e a poluição causada por metais pesados. Muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas no sentido de buscar soluções para tais dificuldades, além de desenvolver novas tecnologias para a destinação

final do lodo de esgoto e sua utilização mais eficiente. A utilização do lodo de esgoto para produção de novos materiais, como carvão ativado, apresenta-se como uma alternativa promissora por inúmeras vantagens: eliminação total de agentes patogênicos, mineralização dos constituintes orgânicos, redução substancial do volume e valorização econômica do lodo de esgoto (SING; AGRAWAL, 2008).

Converter o lodo de esgoto em adsorvente por meio da pirólise tem sido proposto desde 1971 (BEECKMANS; NG, 1971). Considerando que o lodo é gerado nas Estações de Tratamento de Esgoto, sua constituição é formada principalmente, de proteínas, gorduras, nutrientes e compostos orgânicos que, durante o processo de decomposição da matéria orgânica, são transformados em substâncias húmicas. Desta forma, o lodo de esgoto é um potencial precursor para síntese de materiais carbonáceos por ser rico em matéria orgânica, produzido em grandes quantidades e de baixo custo (SMITH *et al.*, 2009).

O carvão ativado é um material carbonáceo com um alto grau de porosidade e área superficial elevada. Suas propriedades adsorventes (energia superficial, tamanho e volume de poros) e propriedades químicas derivam de sua estrutura e composição. As condições de pirólise determinam a estrutura final do carvão ativado, mas a origem do esgoto e o tipo de sistema da ETE em que foi produzido interferem, significativamente, nas suas propriedades (BAGREEV; BANDOSZ; LOCKE, 2001).

Tay *et al.* (2001) compararam a qualidade de carvões obtidos de lodo não digerido, com teor de sólido totais de 5,4%, com o lodo seco produzido por digestão anaeróbia, com teor de sólidos totais de 20,5%, todos oriundos da mesma Estação de Tratamento de Esgoto. Esses adsorventes foram avaliados na adsorção de fenol, e os resultados indicaram que o melhor carvão, considerando área superficial, distribuição de poros e quantidade de fenol adsorvida, foi o produzido do lodo não digerido. A maior concentração de carbono desse lodo pode ter influenciado no seu rendimento. Entretanto, os autores ressaltam que esse lodo é biologicamente

mais perigoso e mais difícil de ser manuseado (TAY *et al.*, 2001).

Quanto à composição do lodo, GASCÓ *et al.* (2005) avaliaram que o teor de ácidos fúlvicos (AF) no lodo de esgoto contribui para aumentar a área superficial do carvão, isto porque, no processo de carbonização, os grupos funcionais presentes nesses ácidos facilitam a perda de oxigênio e hidrogênio. Os ácidos fúlvicos são altamente oxidados e constituídos de vários compostos aromáticos (benzeno, ácidos fenólicos). Estes possuem maiores níveis de oxigênio na forma de grupos funcionais COOH, OH e C=O, quando comparados aos ácidos húmicos (AH), mas menores conteúdos de carbono (HARTENSTEIN, 1981). Desta forma, a razão molar AH/AF pode ser relacionada com o grau de polimerização da matéria orgânica do lodo de esgoto (GASCÓ *et al.* 2005).

O teor de carbono do material precursor é importante para a qualidade do carvão, mas o enriquecimento do carbono após a pirólise deve ser avaliado. A relação entre a razão molar AH/AF e o enriquecimento do carbono pode mostrar que tipo de lodo é mais indicado na preparação de materiais carbonáceos.

Este trabalho teve por objetivo avaliar as características físico-químicas dos lodos de esgoto de duas estações de tratamento de esgotos domésticos, uma aeróbia e outra anaeróbia, de Feira de Santana, Bahia, visando correlacionar o potencial desses lodos como matéria-prima para produção de carvão ativado, em função do enriquecimento de carbono.

MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada em duas ETE's que tratam esgotos predominantemente domésticos, a saber:

1 - ETE Contorno: localizada nas proximidades do Bairro Pedra do Descanso, no município de Feira de Santana, Ba. O sistema operacional da estação de tratamento Contorno é formado por tratamento preliminar por meio de gradeamento e desarenador; seguido pelos tratamentos primário e

secundário através de lagoas aeradas (duas unidades), funcionando em paralelo. Esse conjunto opera em série com um decantador, com capacidade para recirculação do lodo e captação do excesso para o leito de secagem, e com uma lagoa de decantação (facultativa) para melhorar a remoção de sólidos suspensos e microrganismos. O destino final do efluente tratado é o Riacho Principal, afluente da bacia de acumulação da barragem Pedra do Cavalo, sob influência do Rio Jacuípe.

2 - ETE Subaé: localizada no bairro Aviário, também no município de Feira de Santana, Ba. O tratamento preliminar da estação de tratamento Subaé é similar a ETE Contorno, pois é realizado por gradeamento e desarenador. Na sequência, os tratamentos primário e secundário ocorrem em dois reatores UASBs que operam em paralelo. O lodo excedente é disposto em leito de secagem para desidratação, e o efluente segue para as lagoas aeradas, ou lagoas de maturação/decantação do tipo em chicana, as quais operam em série com os reatores. O efluente tratado é lançado no Rio Subaé.

Essas estações foram construídas e instaladas pela Empresa Baiana de Águas e Saneamento (EMBASA), e são monitoradas pelo Grupo de Saneamento Ambiental do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual de Feira de Santana – UEFS.

Amostragem e análises

As amostras foram coletadas nos leitos de secagem das ETE's nos meses de março a junho de 2011, para o lodo anaeróbio (ETE Subaé), e agosto a outubro de 2011, para o lodo aeróbio (ETE Contorno). Para obtenção de uma amostra representativa, cada leito de secagem foi dividido em uma rede quadriculada imaginária de quatro subáreas e a amostra base foi composta por essas subamostras, conforme a NBR 10007/2004.

As coletas foram realizadas a cada 08 dias e numeradas de 01 a 07 em ordem de coleta. Importa salientar que a amostra correspondente ao momento da descarga não foi avaliada no escopo deste trabalho, porque se apresentava muito diluída e não foi possível produzir matéria seca suficiente para produção de carvão.

Na caracterização físico-química das amostras dos dois tipos de lodos, foram analisados os seguintes parâmetros: pH, pelo método potenciométrico; umidade, sólidos totais a 105°C e sólidos voláteis a 550°C, e o carbono orgânico total (COT) foi obtido a partir dos valores de Sólidos Voláteis Totais (SV), usando o fator de correção igual a 1,86 proposto por Pereira *et al.* (2006); e nitrogênio, pelo método Kjeldhal. As análises físicas e químicas realizadas obedeceram às recomendações preconizadas pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

As análises termogravimétricas das amostras de lodo de esgoto foram realizadas em um aparelho Shimadzu TG 50. O ensaio foi executado no intervalo de temperatura de 25 até 1000°C, atmosfera de argônio, sob fluxo de 50 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem Michelson MB, modelo B-100, à temperatura ambiente, com acumulação de 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, em pastilhas de KBr, na concentração de aproximadamente 1% em massa.

Pirólise do lodo de esgoto

A amostra do lodo foi seca a 105°C até massa constante e, em seguida, o material foi pirolisado em forno tubular a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera inerte (argônio) até a temperatura final de 450°C. O lodo permaneceu nessa temperatura até 60 min.

A análise elementar para o percentual em peso de carbono foi realizada por análise elementar CHN, em um aparelho Perkin Elmer modelo 2400. O enriquecimento de carbono (D) após a pirólise foi calculado pela Equação 1,

$$\text{Equação 1: } D = \frac{CT}{COT}$$

em que CT é o teor de carbono obtido nas amostras de carvão ativado por análise elementar CHN; e COT é o carbono orgânico determinado nas amostras de lodo de esgoto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados da caracterização físico-química (pH, carbono, nitrogênio, STV e umidade) dos dois tipos de lodo de esgoto, anaeróbio (ETE Subaé, Tabela 1); e aeróbio (ETE contorno, Tabela 2).

Os valores medidos de pH variaram de 6,6 a 7,1 para os lodos da ETE Subaé, e de 5,7 a 7,0 para os lodos da ETE Contorno, durante o envelhecimento nos leitos de secagem. Estes são intervalos de pH adequados para o tratamento biológico do esgoto e estabilização do lodo (ANDREOLI, 2001).

Tabela 1 - Características físico-químicas do lodo de esgoto proveniente da ETE Subaé

PARÂMETROS	AMOSTRAS						
	01	02	03	04	05	06	07
Acidez (pH)	6,9	6,6	6,7	6,9	7,1	7,0	7,1
Carbono orgânico -COT (%)	38,93	30,14	25,93	17,90	16,67	16,16	15,75
Nitrogênio (g/Kg)	3,75 (0,14) ^a	3,94 (0,35)	4,47 (0,12)	5,03 (0,36)	6,04 (0,1)	6,13 (0,14)	7,13 (0,25)
Nitrogênio (%)	0,38	1473	200	567	220	90	390
^a N/C	0,008	0,011	0,015	0,024	0,031	0,032	0,039
Sólidos voláteis (%)	72,41 (6,15)	54,86 (1,21)	48,78 (0,23)	33,29 (0,35)	31,00 (0,77)	30,06 (2,07)	29,77 (1,51)
Umidade (%)	81,4	74,18	57,89	73,01	70,54	68,29	36,00
Carbono -CT (%)	7,24 (0,08)	6,48 (0,540)	6,18 (0,84)	6,01 (0,44)	5,94 (0,88)	7,32 (0,08)	7,27 (0,18)
D(%)	19,0	21,3	23,6	33,7	36,1	45,3	46,2

Os valores entre parênteses são os desvios padrão das triplicatas. ^arazão molar nitrogênio/carbono. D(%) = enriquecimento de carbono em percentagem. Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 2 - Características físico-químicas do lodo de esgoto proveniente da ETE Contorno

PARÂMETROS	AMOSTRAS						
	01	02	03	04	05	06	07
Acidez (pH)	6,9	6,8	6,2	6,0	5,7	5,8	7,0
Carbono orgânico - COT (%)	42,96	34,14	26,22	26,84	24,6	23,31	23,81
Nitrogênio (g/Kg)	5,28 (0,48) ^a	10,02 (0,19)	14,41 (0,58)	15,72 (0,27)	17,5 (0,42)	35,2 (0,45)	101,5 (0,97)
Nitrogênio (%)	52,8	100,2	144,1	157,2	175,0	352,0	1015,0
^a N/C	1,053	2,516	4,711	5,020	6,098	12,944	36,539
Sólidos voláteis (%)	61,3 (0,55)	56,06 (1,21)	48,78 (0,23)	49,92 (0,81)	45,75 (1,71)	43,36 (0,61)	44,28 (0,49)
Umidade (%)	85,55	74,18	59,05	59,48	55,91	23,16	11,48
Carbono- CT (%)	23,41 (0,07)	25,32 (0,72)	20,22 (0,14)	25,38 (0,65)	21,77 (0,18)	19,38 (0,72)	23,58 (0,16)
D (%)	0,54	0,74	0,77	0,95	0,88	0,83	0,99

Os valores entre parênteses são os desvios padrão das triplicatas. ^arazão molar nitrogênio/carbono. D(%) = enriquecimento de carbono em percentagem. Fonte: dados da pesquisa.

Os teores de carbono orgânico diminuem ao longo do tempo em que o lodo permanece no leito de secagem nas duas ETE's, indicando continuidade no processo de estabilização do lodo que prevê a redução da matéria orgânica (HARTENSTEIN, 1981). No entanto, observa-se diferença significativa entre as Estações de Tratamento. O teor de carbono na ETE Subaé varia de 38,93% a 15,75 % após 60 dias, enquanto na ETE Contorno essa faixa é de 42,96% a 23,81%.

Os baixos teores de carbono observados na ETE Subaé mostram uma baixa eficiência desta ETE, que pode estar comprometida por grande quantidade de compostos inorgânicos presentes na entrada do reator UASB. Constitui característica dessa Estação de Tratamento de Feira de Santana receber contribuições pluviais pela interconexão da rede coletora de esgotos e outra tubulações, carreando partículas inorgânicas (areia, silte e argila) para o interior do reator.

Os teores de nitrogênio variaram entre 3,75 g/kg e 7,13 g/kg para o lodo anaeróbio, Tabela 1; e 5,28 g/kg e 101,5 g/kg para o lodo tipo aeróbio, Tabela 2. Duas razões podem justificar os maiores teores de nitrogênio: a baixa aeração no leito de secagem e uma maior concentração de nutrientes (ANDREOLI *et al.*, 2001).

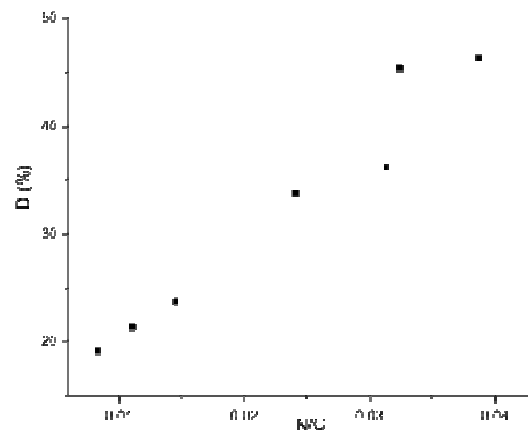
Como observamos na Tabela 1, os valores para razão N/C das amostras de lodos coletadas na ETE Subaé são muito menores do que os apresentados pelas amostras de lodos da ETE Contorno (Tabela 2). No entanto, esse valor aumenta com o envelhecimento do lodo de esgoto no leito de secagem para as duas estações. A principal fração de carbono nos lodos de esgoto corresponde às substâncias húmicas, que são os produtos das transformações bioquímicas de resíduos de plantas e animais (STEVENSON, 1994). De modo geral, essas substâncias podem ser divididas em ácidos fúlvicos (AF), com menor conteúdo de carbono e elevada concentração de oxigênio pela presença de grupos funcionais como COOH, OH e C=O; ácidos húmicos (AH), com menor teor de oxigênio e rico em carbono; e humina (H), fração do húmus que ocorre ligado à matéria inorgânica presente no lodo de esgoto.

A determinação de ácidos fúlvicos (AF) e húmicos (AH) não fez parte do escopo deste trabalho, no entanto, a sua avaliação pode ser realizada de forma indireta por sua relação inversa com a razão molar N/C. A matéria orgânica menos polimerizada (baixa relação AH/AF) apresenta maior razão molar N/C devido à significativa quantidade de grupos funcionais contendo nitrogênio na sua estrutura. Esse parâmetro pode ser usado como critério para selecionar a matéria prima mais adequada na preparação de carvões ativados.

Comparando as amostras de lodo das duas ETE's, conforme Tabelas 1 e 2, os maiores valores das razões molares N/C encontrados na ETE Contorno indicam que essas amostras estão, ligeiramente, menos polimerizadas do que aquelas da ETE Subaé. Tal comportamento sugere que essas amostras são mais adequadas para preparação de carvão ativado (GASCÓ *et al.* 2005).

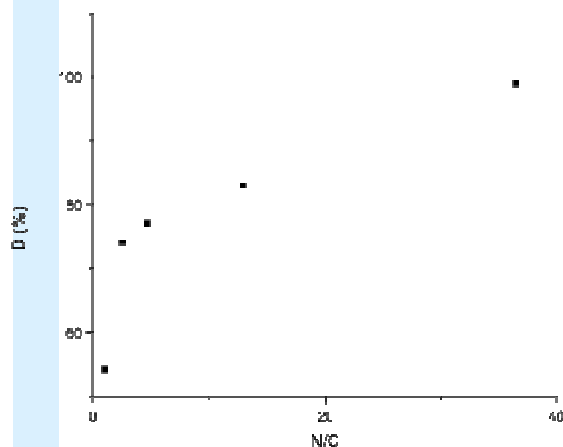
O enriquecimento do carbono após pirólise foi determinado para melhor avaliar o potencial desses lodos como material precursor do carvão ativado. As Figura 1 e 2 apresentam o enriquecimento do carbono (D%) em função da razão molar N/C para lodos da ETE Subaé e da ETE Contorno.

Figura 1 - Enriquecimento de carbono (%D) em função da razão molar N/C para as amostras de lodo da ETE-Subaé.



Fonte: dados da pesquisa.

Figura 2 - Enriquecimento de carbono (%D) em função da razão molar N/C para as amostras de lodo da ETE-Contorno.



Fonte: dados da pesquisa.

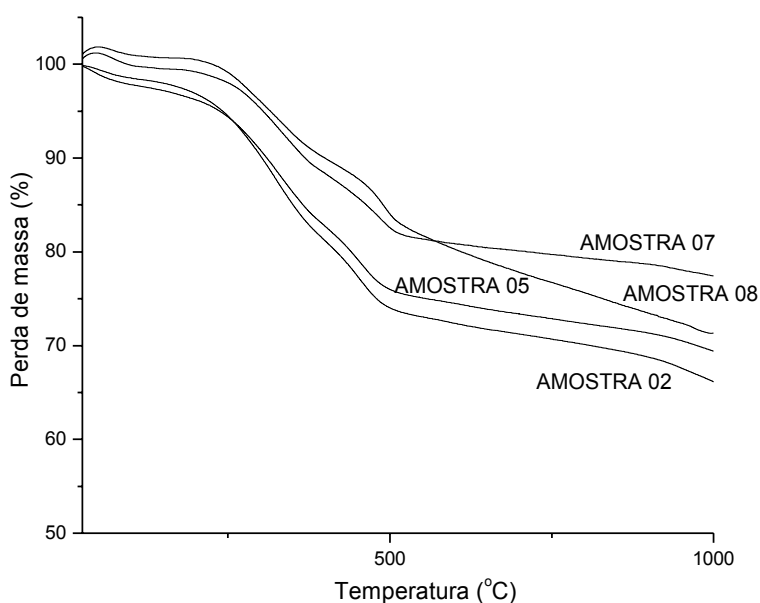
Apesar da baixa variação entre as razões molares N/C, em função das idades de envelhecimento do lodo de esgoto, o perfil da curva na Figura 1 mostra maior enriquecimento do carbono com o aumento da razão molar N/C. Após 40 dias no leito de secagem, o enriquecimento de carbono teve um aumento significativo e, em seguida, há uma tendência à formação de um platô. O perfil dessa curva sugere que, após 40 dias no leito de secagem, o enriquecimento de carbono não se altera significativamente em

função da razão molar N/C, ou em função do tempo de retenção no leito. O aumento da razão molar N/C, ao longo do envelhecimento no leito de secagem, não deve indicar alteração significativa no grau de polimerização da matéria orgânica, pois essa reação é quase completa na digestão nos reatores UASB; no entanto, reflete a diminuição no teor de carbono orgânico que ainda é liberado no leito de secagem.

Os valores no enriquecimento de carbono para as amostras de lodo da ETE Contorno são maiores do que os obtidos para os lodos da ETE-Subaé (Figura 2). A tendência desses dados é semelhante à correlação obtida por Gascó *et al.*, 2005, em que os elevados enriquecimentos de carbono foram obtidos para amostras de lodo de esgoto com elevados conteúdos de ácidos fúlvicos. Esses resultados confirmam a fixação do carbono no pirolisado, como esperado pelos maiores teores de carbono-CT apresentados na Tabela 2.

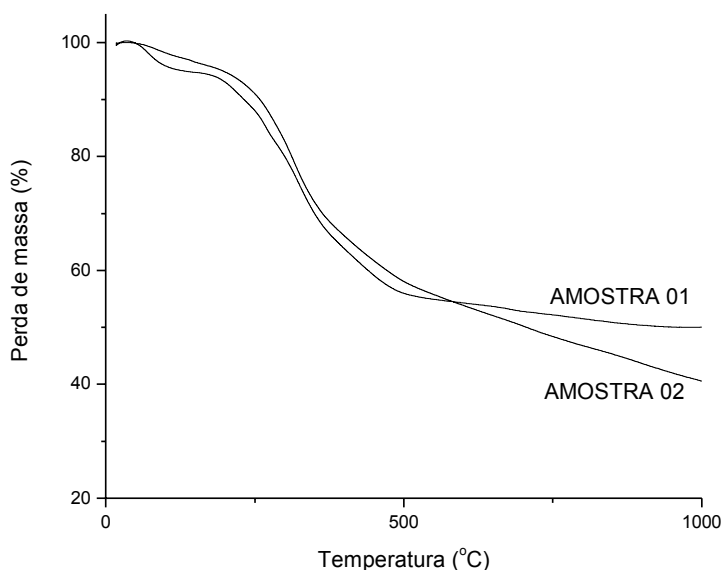
Curvas típicas de análise termogravimétrica da pirólise do lodo de esgoto, obtidas a uma taxa de aquecimento fixa $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, podem ser vistas nas Figuras 3 e 4.

Figura 3 - Análise termogravimétrica para as amostras de lodo da ETE-Subaé.



Fonte: dados da pesquisa.

Figura 4 - Análise termogravimétrica para as amostras de lodo da ETE-Contorno.



Fonte: dados da pesquisa.

A Figura 3 apresenta amostras representativas do lodo de esgoto da ETE Subaé (AMOSTRA 02, AMOSTRA 05, AMOSTRA 07 e AMOSTRA 08) e a Figura 4, amostras representativas do lodo de esgoto da ETE Contorno (AMOSTRA 01 e AMOSTRA 02).

Pela análise dos perfis das curvas, não se observa alteração significativa entre as amostras, na quantidade de perda de material em função do aumento da temperatura, confirmando que o grau de polimerização dos lodos não se altera ao longo do envelhecimento no leito de secagem.

De acordo com a Figura 3, as perdas de massa ocorrem em regiões distintas, sugerindo a ocorrência dos três estágios principais de decomposição do lodo de esgoto sugeridos por Conesa *et al.* (1998), em torno das seguintes temperaturas centrais: o primeiro estágio, a 250°C; o segundo, 350°C e; o terceiro a 550°C. Conforme os autores, essas etapas referem-se à perda de metano, dióxido de carbono, água, clorometano e ácido acético, no primeiro estágio (250°C); hidrocarbonetos, álcoois e clorometano, no segundo (350°C); e hidrogênio, metano, dióxido de carbono, outros hidrocarbonetos, álcoois e clorometano, no último estágio (550°C). O clorometano é o único composto que aparece nas três etapas; o metano ocorre apenas em

temperaturas um pouco abaixo do resto dos hidrocarbonetos e, depois, acima de 550°C.

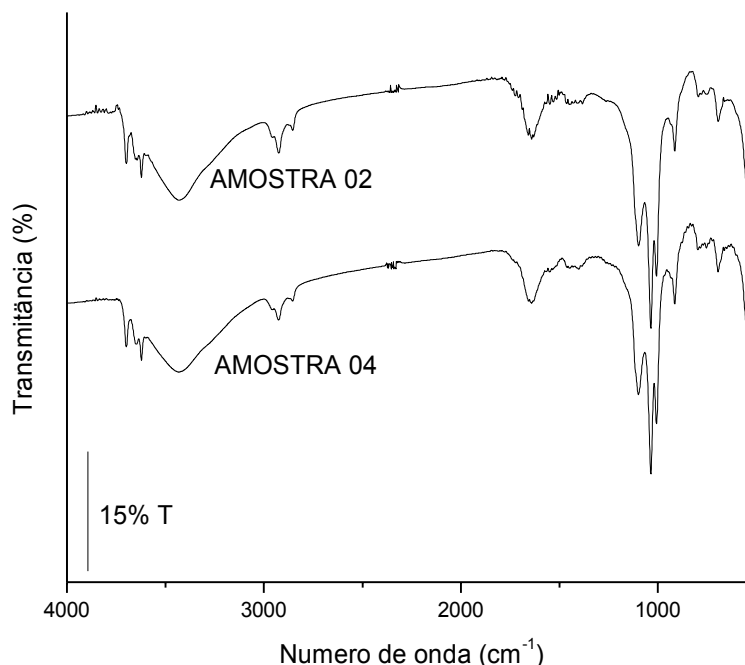
Gómez *et al.* (2007) fizeram análise similar da decomposição do lodo de esgoto, no entanto, os autores substituem o termo “temperaturas centrais” por “intervalos de temperatura”, o que parece ser mais adequado para avaliar os resultados experimentais em função das diferenças na composição do lodo, as quais geram pequenas variações nas temperaturas de decomposição. Segundo Gómez *et al.* (2007), a primeira região de decomposição deve estar em um intervalo de 200 a 300°C, associado com o material biodegradável, considerando compostos semivoláteis; o segundo estágio de 400 a 450°C corresponde aos polímeros orgânicos presentes provenientes da estabilização (oxidação bioquímica) do lodo ou polímeros provenientes do lodo gerado no processo de tratamento; e a última etapa corresponde à fração de materiais não degradáveis, como celulose ou similares, que se decompõem acima de 450°C. À medida que a temperatura aumenta, ocorre a oxidação das cinzas e redução de materiais inorgânicos. A perda de massa até 160°C pode ser atribuída à desidratação e espécies voláteis.

Duas amostras de lodo da ETE Subaé, AMOSTRA 02 e AMOSTRA 04, foram caracterizadas por espectrometria de absorção no

infravermelho. Essa técnica foi utilizada para confirmar que as reações de polimerização não

são significativas durante a desidratação do lodo, como mostram os espectros da Figura 5.

Figura 5 - Espectro de infravermelho para amostras representativas de lodo de esgoto da ETE Subaé, AMOSTRA 02 e AMOSTRA 04.



Fonte: dados da pesquisa.

Os espectros estão consistentes com a literatura, indicando a presença de compostos característicos da decomposição da matéria orgânica no lodo de esgoto. As bandas localizadas na região de 800 cm^{-1} a 940 cm^{-1} são atribuídas às vibrações C–H fora do plano dos compostos aromáticos. A presença da banda em 1649 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramentos C=C de anéis aromáticos, típicos de materiais carbonáceos. Na posição em 2930 cm^{-1} , a banda pode ser atribuída ao estiramento assimétrico das vibrações das ligações C–H dos grupos alifáticos. As bandas de absorção entre 3400 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos da ligação de hidrogênio O–H presentes em ácidos e álcoois; e a banda de absorção em 3424 cm^{-1} é da ligação N–H dos compostos orgânicos (VANLOON; DUFFY, 2005; SILVA *et al.*, 2012).

As intensas bandas entre 1000 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} são características de estiramento assimétrico Si–O–Si. A deformação de modo de vibração da ligação Si–O é indicada na banda 545

cm^{-1} (FLANIGEN; KHATAMI; SZYMANSKI, 1971). As intensidades dessas bandas em todas as amostras de lodo de esgoto confirmam a presença de grande quantidade de silicatos (areia) decorrente da baixa eficiência da ETE Subaé no tratamento preliminar, que permite o carregamento de partículas inorgânicas para o reator UASB.

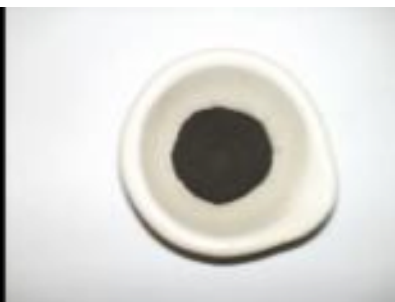
A partir dos resultados de Gascó *et al.*, (2005), os adsorventes com melhor porosidade podem ser obtidos por meio da pirólise do lodo de esgoto com maiores enriquecimentos de carbono. Considerando essa premissa, as amostras de lodo da ETE Contorno devem ser os melhores precursores para preparação de carvões ativados. Para um teste preliminar, as amostras 07 de cada ETE foram pirolisadas à 450°C , em presença de atmosfera pouco oxidante. As amostras 07 foram selecionadas por apresentarem maior estabilidade e melhor fixação do carbono; e a temperatura foi determinada pelas análises dos termogramas das amostras do ETE Subaé e ETE Contorno, Figura 3

e 4, respectivamente. Os produtos finais estão apresentados nas Figuras 6a e 6b.

Figura 6a – ETE Subaé



Figura 6b – ETE Contorno



Fonte: dados da pesquisa.

Os aspectos visuais das duas amostras pirolisadas são bastante distintos, confirmando que o produto final depende da composição inicial do lodo. O material produzido do lodo proveniente da ETE Subaé apresenta uma cor marrom, o que revela uma concentração elevada de óxidos inorgânicos e baixa concentração de carbono. Como a pirólise foi conduzida em uma atmosfera com presença de oxigênio, esperava-se a queima da matéria orgânica e, conseqüentemente, nenhuma produção de carvão. No entanto, o material obtido da pirólise da ETE Contorno é bastante semelhante ao aspecto de material carbonáceo. Esse resultado é muito interessante, pois nos apresenta um material com potencial para fixação de carbono, mesmo em condições ainda não ideais para produção do carvão ativado. Os futuros trabalhos preveem a otimização das condições de reação, mantendo a atmosfera completamente inerte de modo que potencialize a formação de carvão ativado.

CONCLUSÃO

As propriedades dos adsorventes sintetizados a partir da pirólise do lodo de esgoto dependem da sua composição química. As análises físico-químicas dos lodos das ETE's Contorno e Subaé demonstraram diferenças em função do tipo de tratamento. O lodo de esgoto retirado como excesso dos reatores UASB da Estação de Tratamento de Esgoto Subaé (ETE-Subaé) é rico em silicato, como demonstrado

pelos menores teores de carbono e nutrientes quando comparados ao lodo de esgoto da ETE-Contorno.

O grau de polimerização está associado à menor razão N/C, característico de amostras de lodo mais polimerizadas. No entanto, a variação no enriquecimento de carbono ao longo do envelhecimento indica que as amostras ainda não estão completamente estabilizadas quando o lodo é depositado no leito de secagem. Esse equilíbrio deve ser considerado na seleção de amostras para preparação de carvão ativado.

Em relação ao teor de carbono, o lodo aeróbio apresentou maior teor de carbono, de acordo com que nos mostra a literatura. Isso implica dizer que esse lodo possui melhor qualidade para a produção de carvão, já que a base estrutural do carvão é o material carbonáceo. O lodo anaeróbio apresentou menor teor de carbono e maior teor de material inorgânico, o que o torna mais indicado para produzir materiais catalíticos ou cerâmicos.

O enriquecimento de carbono pode ser correlacionado com a razão molar N/C, como mostrado nas curvas de D% versus C/N. O perfil das curvas para as Estações de Tratamento de Esgoto estudadas neste trabalho sugerem que os adsorventes devem ser preparados a partir de amostras de lodo mais envelhecidas.

AGRADECIMENTOS

À FAPESB, pelo apoio através da bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 10007:2004. Associação Brasileira de Normas Técnicas: amostragem de resíduos sólidos. p. 21, 2004.
- ANDREOLI, C. V., VON SPERLING, M. FERNANDES, F. *Lodo de esgoto: tratamento e disposição final*. Rio de Janeiro: Editora ABES, p.484, 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th. Washington: Public Health Association, 1998.
- BAGREEV, A.; BANDOSZ, T.J.; LOCKE, D.C. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon*, v. 39, n. 13, p. 1971-1979, 2001.
- BEECKMANS, J. M.; NG, P. C. Pyrolyzed sewage sludge: its production and possible utility. *Environmental Science Technology*, n. 5, p. 69-71, 1971.
- CAMPOS, J.R. Alternativas para tratamento de esgotos. In: CASTELLANO, E.G.; CHAUDHRY, F. H. *Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias*. São Carlos, SP: EESC-USP, 2000. Cap. 6. p.87-106.
- CONESA, J. A.; MARCILLA, A.; MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PEREZ-ESPINOSA, A. Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges. *Thermochimica Acta*, n. 313, p. 63-73, 1998.
- FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared structural studies of zeolite frameworks. *Adv. Chem. Ser.*, n. 101, p. 101-229, 1971.
- GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; MÉNDEZ LÁZARO, A. M. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal Analytic Applied Pyrolysis*, n. 74, p. 413-420, 2005.
- GÓMEZ, X.; CUETOS, M.J.; GARCÍA, A.I.; MORÁN, A. An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. *Journal of Hazardous Materials*, n. 149, p. 97-105, 2007.
- HARTENSTEIN, R. Sludge decomposition and stabilization. *Science*, n. 212, p. 4496, 1981.
- PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L. H. C.; BENITES, V, M.; ESPÍNDULA JR, A.; EBELING, A. G. Organic carbon determination in histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil. *Science Agricultural*, n. 63, p. 187-193, 2006.
- SILVA, J. O.; RODRIGUES FILHO, G.; MEIRELES, C. S.; RIBEIRO, S. D.; VIEIRA, J. G.; SILVA, C. V.; CERQUEIRA, D. A.; Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. *Thermochimica Acta*, n. 528, p. 72-75, 2012.
- SING, R. P.; AGRAWAL, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, n. 28, p. 347-358, 2008.
- SMITH, K.M.; FOWLER, G.D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N.J.D. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, n. 43, p. 2569-2594, 2009.
- STEVENSON, F. J. *Humus chemistry – genesis, composition, reactions*. 2 ed. New York: Ed. John Wiley & Sons, New York, 1994. 496 p.
- TAY, J. H.; CHEN, X. G.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. A Comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons. *Chemosphere*, n. 44, p. 53-57, 2001.
- VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. *Environmental chemistry: a global perspective*. New York: Oxford University Press, 2005.