



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E
AMBIENTAL**

ANA VÍVIAN PARENTE ROCHA MARTINS

**APROVEITAMENTO DO LODO DE FOSSA SÉPTICA PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL, BIO-ÓLEO, BIO-GÁS, BIOCÁRVÃO E
CINZAS**

FORTALEZA

2017

ANA VÍVIAN PARENTE ROCHA MARTINS

APROVEITAMENTO DO LODO DE FOSSA SÉPTICA PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL, BIO-ÓLEO, GÁS, BIOCÁRVÃO E CINZAS

Tese submetida à Coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Recursos Hídricos/Saneamento Ambiental e Geotecnia) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Hidráulica e Ambiental. Área de concentração: Saneamento ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti
Co-orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M341a Martins, Ana Vívian Parente Rocha.
Aproveitamento do lodo de fossa séptica para produção de biodiesel, bio-óleo, gás, biocarvão e cinzas. /
Ana Vívian Parente Rocha Martins. – 2017.
206 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti.

Coorientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

1. Biodiesel. 2. Bio-óleo. 3. Biocarvão. 4. Gás. 5. Cinzas. I. Título.

CDD 628

ANA VÍVIAN PARENTE ROCHA MARTINS

APROVEITAMENTO DO LODO DE FOSSA SÉPTICA PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL, BIO-ÓLEO, BIOCÁRVÃO E CINZAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (Recursos Hídricos/ Saneamento Ambiental e Geotecnia) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Hidráulica e Ambiental. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em __25_/__08_/__2017__

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Profa. Dra. Marisete Dantas de Aquino (Membro interno)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Adriano Luiz Tonetti (Membro externo)
Universidade Estadual de Campinas- Unicamp

Prof. Dr. Fernando Pedro Dias (Membro externo)
Universidade Federal do Maranhão- UFMA

Aos meus queridos pais, meus irmãos e ao meu esposo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pela saúde, força, ânimo, alegria, coragem, e determinação para realização deste trabalho.

Aos meus amados pais, Marlene e Demontier, pelo amor, carinho, compreensão, incentivo, ensinamentos, orações e dedicação em todas as etapas da minha vida.

Ao meu querido esposo, Keller, pelo o amor, paciência, incentivo, oração, pela força nos momentos mais difíceis e por acreditar no meu potencial.

Aos meus irmãos Daniele, Débora e Francisco pelo amor, paciência e incentivo nesta etapa.

Aos meus queridos sobrinhos Victor, Rafael, Lucca que fazem meus dias mais felizes e descontraídos.

Aos meus professores e orientadores Dr. Ronaldo Stefanutti e Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela oportunidade, pela excelente orientação e por todo o aprendizado adquirido durante os cinco anos de doutorado.

Aos meus queridos amigos e companheiros de laboratório (LABOSAN), Márcia, Patrícia, Mayara, Gilmar, Luciane, Gervina, Geísa, Antonio, João Paulo pelos conselhos, ajuda, alegres momentos de trabalho, amizade e apoio.

Agradeço ao amigo Fernando Pedro Dias (LABOSAN) pela amizade e parceria no desenvolvimento de pesquisas para publicação em congressos e revistas científicas.

Aos meus amigos da química, Carla, Giselle, Victor, Regina, André, Natan pela amizade e valiosa ajuda nos experimentos.

A todos os amigos e familiares pelas orações e momentos alegres de descontração.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo auxílio durante o doutorado.

Ao Jackson de Queiroz Malveira e ao Mário Bastos (Laboratório de Referência em Bicomustíveis-NUTEC) pelo acolhimento e ajuda nos experimentos durante o doutorado.

À FUNCAP pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho

A todos que de alguma forma foram importantes para a realização deste trabalho

"Eu sou um sonhador prático. Meus sonhos não são meramente fantasias vazias. Eu quero converter meus sonhos em realidade."

Mahatma Gandhi

RESUMO

O aumento na geração de lodo de esgoto doméstico, nos últimos anos, em decorrência de investimentos no setor de saneamento, tornou-se um sério problema a ser enfrentado pelos profissionais do saneamento, sendo necessário procurar novas rotas de descarte e utilização para este resíduo. Dessa forma, o objetivo dessa pesquisa foi aproveitar o lodo de esgoto como fonte de energia para produção de biocombustíveis e bio-adsorventes. Foi definida uma rota de produção de biodiesel (esterificação ou transesterificação) a partir das características do óleo/gordura da espuma e caixa de gordura e utilizou-se o processo de transesterificação in situ como rota de produção de biodiesel a partir do lodo de fossa. Foi utilizado o processo de extração contínua e pirólise de lodo para produção de bio-óleo, biocarvão, gases e cinzas. As propriedades foram investigadas e potenciais aplicações foram propostas. Os biocarvões foram caracterizados pelas seguintes técnicas: umidade total, conteúdo de cinzas, materiais voláteis, carbono fixo, poder calorífico superior, análise termogravimétrica e medidas de área superficial específica e as cinzas foram caracterizadas por fluorescência de raios-x, difração de raios-x, espectrofotometria no infravermelho, medidas de área superficial específica, pH e potencial de carga zero para serem utilizadas para remoção de metais. Todos os materiais graxos extraídos apresentaram alto valor de índice de acidez, indicativo de característica de matéria graxa em avançado estado de degradação, devido às condições ambientais, processo de fritura do óleo e gordura comestível e o processo de extração utilizado. A reação de transesterificação in situ eliminou a necessidade de separar e extrair os lipídios e ácidos graxos contidos no lodo, uma vez que o ácidos graxos, contendo lipídios foram simultaneamente extraídos e esterificados. As amostras de biodiesel indicaram a ocorrência de quantidades significativas de metil ésteres de ácido cáprico (C10:0), ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1), ácido linoléico (C18:2) e ácido eicosenóico (20:1). Observou-se que os metil ésteres de ácidos graxos que compõem o lodo de fossa séptica são majoritariamente o ácido palmítico (C16:0). A composição do biodiesel de lodo de fossa não teve diferença significativa da composição do biodiesel de óleo vegetal. A análise termogravimétrica sob fluxo de nitrogênio mostrou que a decomposição da matéria orgânica ocorre entre 200 e 500 °C. O processo de pirólise apresentou um rendimento de cerca de 48, 30 e 22% em massa para as fases sólido, líquida e gás, respectivamente. Os

biocarvões produzidos apresentaram teores de carbono, material volátil e cinzas de 6,2, 48 e 53,8% em massa, poder calorífico de $15,5 \text{ MJ kg}^{-1}$, características de carbono amorfo e sem morfologias definidas. O bio-óleo e o gás foram testados no motor para cortar grama (2T). Os produtos testados deram partida no motor, o que confirma suas propriedades como bio-combustíveis. As cinzas obtidas de lodo de fossa séptica demonstraram uma boa capacidade de remoção para os íons cobre e chumbo nas soluções aquosas. A cinética de equilíbrio seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem. A isoterma de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais nos sistemas estudados e deu o melhor R^2 para o íon cobre. Portanto, o lodo, pela sua abundância, é um material que pode ser facilmente reaproveitado como fonte de energia.

Palavras-chave: Lodo de fossa séptica. Biodiesel. Biocarvão. Bio-óleo. Gás. Cinzas.

ABSTRACT

The increasing in the generation of domestic sewage sludge in recent years, due to investments in the sanitation sector, has become a serious problem to be faced by sanitation professionals, and it is necessary to look for new routes of disposal and use for this waste . Thus, the objective of this research was to sewage sludge as an energy source for the production of biofuels and bio-adsorbents. A biodiesel production (esterification or transesterification) route was defined based on the oil / grease characteristics of the scum and grease box and the in-situ transesterification process was used as a biodiesel production route from the septic tank sludge. The process of continuous extraction and pyrolysis of sludge for the production of bio-oil, bio-coal, gases and ashes was used. The properties were investigated and potential applications were proposed. The biocarbons were characterized by the following techniques: total moisture, ash content, volatile materials, fixed carbon, higher calorific value, thermogravimetric analysis and specific surface area measurements and the ashes were characterized by x-ray fluorescence, x-ray diffraction , infrared spectrophotometry, specific surface area measurements, pH and zero charge potential to be used for metal removal. All the extracted fatty materials presented a high value of acidity index, indicative of characteristic of grease in an advanced stage of degradation, due to the environmental conditions, frying process of the oil and edible fat and the extraction process used. The in situ transesterification reaction eliminated the need to separate and extract the lipids and fatty acids contained in the sludge, since the lipid-containing fatty acids were simultaneously extracted and esterified. The biodiesel samples indicated significant amounts of methyl esters of capric acid (C10: 0), lauric acid (C12: 0), myristic acid (C14: 0), stearic acid (C18: 0), oleic acid : 1), linoleic acid (C18: 2) and eicosenoic acid (20: 1). The fatty acid methyl esters composing septic tank slurry were found to be predominantly palmitic acid (C16: 0). The biodiesel composition of the sludge had no significant difference in the biodiesel composition of vegetable oil. The thermogravimetric analysis under nitrogen flow showed that organic matter decomposition occurs between 200 and 500 ° C. The pyrolysis process yielded a yield of about 48, 30 and 22 mass% for the solid, liquid and gas phases, respectively. The bio-carbons produced carbon, volatile material and ashes of 6.2, 48 and 53.8% by mass, with a calorific value of 15.5 MJ kg⁻¹, characteristics of amorphous carbon with no defined morphologies. Bio-oil and biogas were tested on the grass

cutting machine (2T). The tested products have started the engine, which confirms its properties as biofuels. Ash obtained from septic tank sludge demonstrated a good removal capacity for copper and lead ions in the aqueous solutions. The equilibrium kinetics followed the pseudo-second order model. The Langmuir isotherm better adjusted to the experimental data in the systems studied and gave the best R² for the copper ion. Therefore, sludge, by its abundance, is a material that can be easily reused as a source of energy.

Keywords: Septic tank sludge. Biodiesel. Bio-coal. Bio-oil. Gas. Ashes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2.1.2	– Mecanismo químico da hidrólise dos triacilglicerídeos presentes no processo de Hidroesterificação.....	34
Figura 2.2.1.3	– Reação de transesterificação, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R' a cadeia carbônica do álcool reagente.....	36
Figura 2.3	– Mecanismo provável de reação da pirólise de triglicerídeos.....	40
Figura 2.5.4	– Isotermas de adsorção.....	56
Figura 2.5.4.5	– Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT.....	61
Figura 3.2.3	– Amostra de óleo/gordura após extração em autoclave.....	66
Figura 3.3.1	– Rendimentos de material graxo extraído de diferentes fontes com solvente óleo residual de fritura e água/glicerina bruta.....	77
Figura 3.3.3	– Resultado de conversão vs quantidade de metanol na reação de esterificação com diversos equipamentos utilizando material graxo do DD_ETE_CAGECE.....	82
Figura 3.3.3.1	– Gráfico de conversão vs tempo de reação de esterificação com diversos equipamentos utilizando material graxo do DD_ETE_CAGECE.....	83
Figura 3.3.3.2	– Conversão de material graxo em biodiesel com variação da quantidade de catalisador, mantendo constante tempo(60 min), MeOH(100mL), agitação(300 rpm) e temperatura (60C).....	84
Figura 3.3.6.1	– Gráfico de pareto para o rendimento dos ésteres.....	89
Figura 3.3.6.1.1	– Gráfico do efeito das variáveis para o rendimento dos ésteres.....	89
Figura 3.3.6.1.2	– Gráfico de superfície de resposta dos ésteres.....	90
Figura 3.3.6.1.3	– Decantação da mistura reacional após as reações de transesterificação in situ.....	90
Figura 3.3.7	– Composição dos metil ésteres obtidos do lodo de fossa séptica.....	91
Figura 4.2.5	– Processo de extração contínua do bio-óleo de pirólise.....	102
Figura 4.3	– Esquema do sistema de pirólise utilizado.....	105
Figura 4.3.4	– Coleta do gás de pirólise.....	110

Figura 4.4.1.2	– Perfis de TGA e DTA dos precursores do biocarvão.....	113
Figura 4.4.2.1.1	– Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂ para biocarvões CA, CH01 e CZ01.....	114
Figura 4.4.2.1.1.1	– Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para biocarvões: a) CH02 e CH03 b) CZ02 e CZ03.....	115
Figura 4.4.2.1.1.2	– Distribuição de tamanho de poros calculada usando o modelo de adsorção BJH.....	118
Figura 4.4.3	– Separação da água do bio-óleo de pirólise.....	120
Figura 4.4.3.1.3	– Biocarvão de pirólise.....	124
Figura 4.4.3.1.4	– Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ para biocarvão de pirólise.....	127
Figura 4.4.3.1.4.1	– Distribuição de tamanho de poros calculada usando o modelo de adsorção de BJH.....	128
Figura 4.4.3.1.5	– Composição dos gases na temperatura final de pirólise (520°C).....	129
Figura 4.4.3.1.5.1	– Porcentagem no gás de CO ₂ , C ₄ H ₈ e C ₅ H ₁₂ na faixa de temperatura de Pirólise de 150-520 °C.....	130
Figura 4.4.4.1	– Bio-óleo extraído por hexano.....	131
Figura 4.4.4.1.2	– Teste de bio-óleo e gás no motor 2T	136
Figura 5.3.1.2	– Difratoograma de raios-x: Cinzas 1, Cinzas 2 e Cinzas 3.....	152
Figura 5.3.1.3	– Espectro de infravermelho das cinzas após adsorção de Cu (II).....	153
Figura 5.3.1.3.1	– Espectro de infravermelho das cinzas após adsorção de Pb (II).....	154
Figura 5.3.1.4	– Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂ das cinzas.....	156
Figura 5.3.1.4.1	– Distribuição de tamanho de poros calculada usando o modelo de adsorção.....	158
Figura 5.3.1.5	– Perfis de TGA e DTA dos precursores das cinzas.....	159
Figura 5.3.1.6	– Distribuição de espécies para o Cu (II) no sistema Cu(II)/HCOO ⁻ e para o Pb(II)/HCOO ⁻ em função do pH, respectivamente.....	161
Figura 5.3.1.6.1	– Dados experimentais de titulação potenciométrica de massa.....	162
Figura 5.3.2.1.1	– Diagrama de Pareto do Planejamento fatorial para os íons Cu(II) e	165

	Pb(II).....	
Figura 5.3.2.1.2	– Superfície de resposta para os metais Cu(II) e Pb(II) para os valores fixados de agitação (150 rpm) e temperatura (30° C).....	166
Figura 5.3.2.2	– Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu (II) e Pb (II) nas cinzas (Condições de teste: solução aquosa binária de 200 mg/L; pH = 5).....	167
Figura 5.3.2.2.1	– Curva cinética de pseudo-segunda-ordem para adsorção de Cu (II) e Pb(II).....	169
Figura 5.3.2.3.1	– Isotermas de adsorção da cinza 02 comparando os resultados experimentais monoelementares preditos pelos diferentes modelos de isotermas para cobre e chumbo, respectivamente.....	170
Figura 5.3.2.3.2	– Isotermas de adsorção das cinzas comparando os resultados experimentais das soluções binárias preditos pelos diferentes modelos de isotermas para Cobre.....	173
Figura 5.3.2.3.3	– Adsorção das cinzas comparando os resultados experimentais das soluções binárias com os preditos pelos diferentes modelos de isotermas para Chumbo.....	174

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.4.1	– Classificação de alguns metais suspeitos a serem cancerígenos pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA.....	47
Tabela 2.5.4.1.1	– Fator de separação RL e os tipos de isoterma.....	58
Tabela 3.2.5	– Condições reacionais e operacionais para reação de transesterificação in situ.....	72
Tabela 3.2.8.2	– Condições reacionais e operacionais para reação de esterificação e transesterificação.....	74
Tabela 3.3.2	– Características físico-químicas dos materiais graxos obtidos de espuma e gordura extraído com o solvente óleo residual.....	79
Tabela 3.3.3	– Conversão da fase éster do material graxo da caixa de gordura do RU da UFC processado em quatro equipamentos diferentes.....	81
Tabela 3.3.4	– Caracterização do biodiesel do material graxo de dispositivo de tratamento de esgoto doméstico.....	85
Tabela 3.3.5	– Composição em ácido graxo de biodiesel de matéria graxa de dispositivos de tratamento de esgoto doméstico.....	87
Tabela 3.3.7	– Comparação dos ácidos graxos do lodo de fossa séptica com outros tipos de lodo.....	93
Tabela 4.2.5.2.2	– Condições utilizadas na ativação física e química dos biocarvões em estudo.....	103
Tabela 4.4.1.1	– Média dos resultados das análises das amostras de lodo de fossa séptica.....	112
Tabela 4.4.1.1.1	– Resumo dos parâmetros texturais das amostras estudadas, calculado a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	116
Tabela 4.4.3.1	– Tabela comparativa das características texturais dos bio-carvões quimicamente ativados do presente estudo com os da literatura.....	119
Tabela 4.4.3.1.2	– Rendimento dos produtos da pirólise do lodo de fossa séptica. Os valores são expressos como média e \pm desvio padrão.....	121
Tabela 4.4.3.1.3	– Propriedades do biocarvão obtido a partir da pirólise de lodo de esgoto. Os valores são expressos como média e \pm desvio padrão.....	123
Tabela 4.4.3.1.3.1	– Comparação dos resultados do carvão de pirólise do presente estudo com os da literatura.....	124

Tabela 4.4.3.1.4	– Resumo dos parâmetros texturais das amostras estudadas, calculado a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	126
Tabela 4.4.4.1	– Propriedades físico-químicas do bio-óleo de pirólise do lodo de fossa séptica.....	127
Tabela 4.4.4.1.1	– Composição química do bio-óleo de extração contínua.....	132
Tabela 4.4.4.1.2	– Composição química do bio-óleo de pirólise.....	133
Tabela 4.4.4.1.3	– Principais compostos encontrados no bio-óleo de extração contínua.....	134
Tabela 4.4.4.1.4	– Principais funções orgânicas encontradas bio-óleo de pirólise.....	135
Tabela 5.2.8.1	– Fatores e níveis avaliados para otimização das condições experimentais.....	136
Tabela 5.3.1.1	– Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo antes da adsorção.....	148
Tabela 5.3.1.1.1	– Percentual em massa (% m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo após adsorção de cobre.....	151
Tabela 5.3.1.1.2	– Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo após adsorção de chumbo.....	151
Tabela 5.3.1.4	– Propriedades texturais dos materiais adsorventes.....	151
Tabela 5.3.2	– Determinação de sódio e potássio (mg/g) nas soluções de cobre e chumbo antes e depois do processo de adsorção.....	158
Tabela 5.3.2.1	– Determinação de cálcio (mg/g) nas soluções de cobre e chumbo antes e depois do processo de adsorção.....	163
Tabela 5.3.2.2	– Constantes de velocidade das equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção dos metais Cu (II) e Pb (II).....	168
Tabela 5.3.2.3.1	– Isotermas de adsorção das cinzas 02 comparando os resultados experimentais monoelementares preditos pelos diferentes modelos de isotermas para cobre e chumbo.....	171

Tabela 5.3.2.3.2	– Constante das isotermas de adsorção de chumbo e cobre em solução binária nas cinzas obtidas pelos modelos de isotermas como função da temperatura, $T= 28^{\circ}\text{C}$ e massa de adsorvente = 0,07g.....	176
Tabela 5.3.2.3.2.1	– Parâmetros de Langmuir para adsorção de Cu (II) para vários adsorventes em soluções multicomponentes.....	178
Tabela 5.3.2.3.2.2	– Parâmetros de Langmuir para adsorção de Pb (II) para vários adsorventes em soluções multicomponentes.....	179

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivos.....</i>	<i>26</i>
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivo Geral.....</i>	<i>26</i>
1.2	Objetivos Específicos.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1	Lodo de esgotos sanitários.....	28
<i>2.1.1</i>	<i>Lodo de Fossa Séptica.....</i>	<i>29</i>
2.2	Biodiesel.....	30
<i>2.2.1</i>	<i>Processos de obtenção.....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.1.1</i>	<i>Micro-emulsificação.....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.1.2</i>	<i>Hidroesterificação.....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.1.3</i>	<i>Transesterificação.....</i>	<i>35</i>
<i>2.2.1.3.1</i>	<i>Transesterificação in situ.....</i>	<i>36</i>
2.3	Processo de Pirólise do lodo de fossa Séptica.....	38
<i>2.3.1</i>	<i>Óleo Pirolítico.....</i>	<i>40</i>
<i>2.3.2</i>	<i>Produção de Biocarvão.....</i>	<i>42</i>
2.4	Aplicação das cinzas de lodo para remoção de metais tóxico.....	44
<i>2.4.1</i>	<i>Legislação para lançamento de efluentes.....</i>	<i>46</i>
2.5	Adsorção.....	47
<i>2.5.1</i>	<i>Remoção de metais tóxicos por adsorção, utilizando cinzas como material adsorvente.....</i>	<i>49</i>
<i>2.5.2</i>	<i>Cinética de Adsorção.....</i>	<i>52</i>
<i>2.5.3</i>	<i>Modelos cinéticos.....</i>	<i>53</i>
<i>2.5.3.1</i>	<i>Modelo de Pseudoprimeira ordem.....</i>	<i>53</i>
<i>2.5.3.2</i>	<i>Modelo de Pseudo-segunda ordem;.....</i>	<i>54</i>
<i>2.5.3.3</i>	<i>Difusão Intrapartícula.....</i>	<i>54</i>
<i>2.5.4</i>	<i>Isotermas de Adsorção.....</i>	<i>55</i>
<i>2.5.4.1</i>	<i>Isoterma de Langmuir.....</i>	<i>57</i>

2.5.4.1.1	<i>Fator de Separação RL</i>	58
2.5.4.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	59
2.5.4.3	<i>Isoterma de Toth</i>	59
2.5.4.4	<i>Isoterma de Redlich-Peterson</i>	60
2.5.4.5	<i>Isoterma de BET</i>	60
3	PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO/GORDURA DE ESCUMA DE FOSSA SÉPTICA E DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE E CAIXA DETENTORA DE GORDURA	63
3.1	Introdução	63
3.2	Materiais e Métodos	65
3.2.1	<i>Decanto digestor e Caixa de gordura</i>	65
3.2.2	<i>Coleta e Armazenamento</i>	65
3.2.3	<i>Métodos de extração de material graxo de espuma e gordura</i>	66
3.2.4	<i>Caracterização físico-química</i>	67
3.2.4.1	<i>Determinação da acidez</i>	68
3.2.4.2	<i>Determinação do Índice de Peróxido (IP)</i>	68
3.2.4.3	<i>Determinação do Índice de Saponificação (I.S)</i>	69
3.2.4.4	<i>Determinação da Densidade</i>	70
3.2.4.5	<i>Determinação da Viscosidade</i>	70
3.2.4.6	<i>Determinação do teor de umidade</i>	70
3.2.4.7	<i>Determinação da Alcalinidade livre e Combinada</i>	71
3.2.4.8	<i>Análise de Estabilidade Oxidativa</i>	71
3.2.5	<i>Reação de esterificação e transesterificação</i>	71
3.2.6	<i>Purificação de biodiesel com material sólido</i>	72
3.2.7	<i>Determinação da composição de ácidos graxos da espuma e caixa de gordura por Cromatografia gasosa</i>	73
3.2.7.1	<i>Condições Cromatográficas</i>	73
3.2.7.2	<i>Preparação dos Padrões e Amostras</i>	73
3.2.8	<i>Fossa séptica</i>	73

3.2.8.1	<i>Coleta e preparação da amostra.....</i>	73
3.2.8.2	<i>Transesterificação in situ.....</i>	74
3.2.8.3	<i>Determinação da composição de ácidos graxos de lodo de fossa séptica por cromatografia gasosa.....</i>	75
3.2.8.3.1	<i>Condições Cromatográficas.....</i>	75
3.2.8.3.2	<i>Preparo dos Padrões e Amostras.....</i>	75
3.3	Resultados e Discussão.....	76
3.3.1	<i>Coleta e rendimento de extração de material graxo.....</i>	76
3.3.2	<i>Características físico-químicas do material graxo extraído do decanto-digestor e caixa de gordura.....</i>	78
3.3.3	<i>Reação de esterificação e transesterificação do material graxo de decanto-digestor e caixa de gordura.....</i>	81
3.3.4	<i>Resultados da reação de transesterificação.....</i>	84
3.3.5	<i>Composição de ácidos graxos dos materiais graxos de caixa de gordura e decanto-digestor.....</i>	86
3.3.6	<i>Planejamento de experimentos.....</i>	88
3.3.6.1	<i>Processo de Transesterificação in situ para produção de biodiesel.....</i>	88
3.3.7	<i>Análise dos ésteres metílicos do biodiesel produzido pelo lodo de fossa séptica.....</i>	91
3.4	Conclusões.....	94
4	APROVEITAMENTO DOS SUBPRODUTOS DO LODO DE FOSSA SÉPTICA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	96
4.1	Introdução.....	96
4.2	Materiais e Métodos.....	99
4.2.1	<i>Reagentes.....</i>	99
4.2.2	<i>Equipamentos.....</i>	99
4.2.3	<i>Coleta do lodo de esgoto.....</i>	99
4.2.4	<i>Caracterização das amostras de lodo.....</i>	99

4.2.4.1	<i>Teor de umidade.....</i>	99
4.2.4.2	<i>Poder calorífico superior.....</i>	100
4.2.4.3	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	100
4.2.4.4	<i>Determinação do teor de cinzas.....</i>	101
4.2.5	<i>Processo de extração contínua.....</i>	101
4.2.5.1	<i>Obtenção do Bio-óleo do lodo de fossa séptica.....</i>	
4.2.5.2	<i>Preparo das amostras de biocarvão sintetizado.....</i>	102
4.2.5.2.1	<i>Ativação física.....</i>	102
4.2.5.2.2	<i>Ativação química.....</i>	103
4.3	<i>Processo de Pirólise.....</i>	104
4.3.1	<i>Balanco de massa e energia dos produtos de pirólise.....</i>	105
4.3.1.1	<i>Balanco de massa.....</i>	105
4.3.1.1.2	<i>Balanco de energia.....</i>	106
4.3.2	<i>Caracterização do Biocarvão de pirólise.....</i>	106
4.3.2.1	<i>Teor de cinzas.....</i>	107
4.3.2.3	<i>Poder calorífico.....</i>	107
4.3.2.4	<i>Carbono fixo</i>	107
4.3.2.5	<i>Medidas de área superficial específica.....</i>	108
4.3.3	<i>Bio-óleo de pirólise.....</i>	108
4.3.4	<i>Gás de pirólise.....</i>	109
4.3.5	<i>Análise Cromatográfica.....</i>	110
4.3.5.1	<i>reparo das amostras de bio-óleo.....</i>	110
4.3.5.2	<i>Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de massas (GC-MS)....</i>	110
4.3.5.3	<i>Método cromatográfico para o bio-óleo.....</i>	111
4.3.5.4	<i>Método cromatográfico para o biogás.....</i>	111
4.4	<i>Resultados e Discussão.....</i>	112
4.4.1	<i>Caracterização das amostras de lodo.....</i>	112
4.4.1.1	<i>Determinação de umidade, sólidos voláteis e poder calorífico.....</i>	112
4.4.1.2	<i>Análise Termogravimétrica.....</i>	112
4.4.2	<i>Processo de Extração Contínua do lodo de esgoto.....</i>	113

4.4.2.1	<i>Amostras de Biocarvão (BC_{EC})</i>	113
4.4.2.1.1	<i>Isoterma de Adsorção – Dessorção de N₂</i>	114
4.4.3	<i>Processo de Pirólise</i>	120
4.4.3.1	<i>Balanço de massa e energia dos produtos de Pirólise</i>	120
4.4.3.1.1	<i>Balanço de massa</i>	120
4.4.3.1.2	<i>Balanço de energia</i>	122
4.4.3.1.3	<i>Caracterização do Biocarvão (BC_{PI})</i>	123
4.4.3.1.4	<i>Isotermas de Adsorção de N₂</i>	126
4.4.3.1.5	<i>Análise do gás de pirólise</i>	129
4.4.4	<i>Características do Bio-óleo</i>	131
4.4.4.1	<i>Bio-óleo (BO_{EC}) x Bio-óleo (BOPI)</i>	131
4.4.4.2	<i>Apliação do bio-óleo e do biogás de pirólise</i>	136
4.5	<i>Conclusões</i>	137
5	APLICAÇÃO DE CINZAS DE LODO DE FOSSA SÉPTICA PARA REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS	139
5.1	<i>Introdução</i>	139
5.2	<i>Materiais e Métodos</i>	141
5.2.1	<i>Reagentes Químicos</i>	141
5.2.1.1	<i>Soluções utilizadas</i>	141
5.2.2	<i>Equipamentos</i>	142
5.2.3	<i>Coleta e armazenamento do lodo de fossa séptica</i>	142
5.2.4	<i>Extração do Óleo do lodo de Fossa Séptica</i>	142
5.2.5	<i>Preparo das amostras de cinza de lodo</i>	143
5.2.6	<i>Preparo das soluções</i>	143
5.2.7	<i>Caracterização do Material</i>	143
5.2.7.1	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	143
5.2.7.2	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	144
5.2.7.3	<i>Espectrofotometria no infravermelho</i>	144
5.2.7.4	<i>Medidas de área superficial e específica</i>	145
5.2.7.5	<i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)</i>	145

5.2.7.6	<i>Titulação Potenciométrica</i>	146
5.2.8	<i>Testes de adsorção em batelada</i>	146
5.2.8.1	<i>Delineamento experimental</i>	147
5.2.8.2	<i>Cinética de Adsorção</i>	147
5.2.8.3	<i>Isoterma de adsorção</i>	148
5.3	Resultados e Discussão	148
5.3.1	<i>Caraterização das cinzas</i>	149
5.3.1.1	<i>Fluorescência de raios-x</i>	149
5.3.1.2	<i>Difração de raios-x</i>	149
5.3.1.3	<i>Cinética de Adsorção</i>	151
5.3.1.4	<i>Isoterma de adsorção-dessorção de N₂</i>	156
5.3.1.5	<i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)</i>	157
5.3.1.6	<i>pH e Potencial de carga zero (PZC)</i>	159
5.3.2	<i>Testes de adsorção em batelada</i>	160
5.3.2.1	<i>Delineamento experimental</i>	164
5.3.2.2	<i>Cinética de Adsorção</i>	164
5.3.2.3	<i>Adsorção de Cu (II) e Pb (II) em cinzas de lodo</i>	166
5.3.2.3.1	<i>Adsorção de metal em solução monocomponente</i>	170
5.3.2.3.2	<i>Adsorção de metais em solução binária</i>	170
5.4	Conclusões	173
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	181
	REFERÊNCIAS	182
	APÊNDICE A- Curva de calibração dos padrões de ésteres	198
	APÊNDICE B- Planejamento experimental das amostras de biodiesel de lodo de fossa séptica	205

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais têm-se buscado a sustentabilidade em diversos setores da sociedade. Neste sentido, a procura por melhoria e atendimento de saneamento básico para as populações torna o tratamento de esgotos um requisito importante a ser atingido. Sendo o tratamento dos esgotos via fossa séptica uma opção muito utilizada nos ambientes urbanos que ainda não receberam redes de coleta de esgoto.

O crescimento populacional somado à urbanização e ao desenvolvimento econômico são causas incontestáveis do aumento da geração de resíduos, sendo a geração de lodo de esgoto doméstico, em decorrência de investimentos no setor de saneamento, um sério problema a ser enfrentado pelos profissionais da área. Caso não seja disposto adequadamente, este material pode representar sérios problemas ambientais e de saúde pública

O tratamento e coleta de esgoto ainda é uma atividade precária no Brasil e, em alguns estados este serviço é quase inexistente, como observado nos Estados do Amapá, Pará, Rondônia e Piauí, onde os índices de coleta de esgoto estão abaixo de 10% e o tratamento não ocorre em todo esgoto coletado, sendo muito comum o lançamento ilegal desses efluentes industriais nas redes coletoras de esgoto sem qualquer tratamento ou pré-tratamento. Dessa forma, procurar novas rotas de descarte e utilização para este resíduo é necessário e urgente.

De acordo com a Política Nacional de resíduos sólidos (2010), esse resíduo deve ser aproveitado para geração de energia elétrica e reciclado. Portanto, 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). O biodiesel, sintetizado a partir da gordura do lodo de esgoto, é uma boa opção de combustível líquido do ponto de vista econômico e ambiental, já que é utilizado para substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores de ignição por compressão, automotivos, transportes e estacionários (geradores de eletricidade, etc.) (MEHER et al., 2006).

Outras tecnologias também utilizadas são o processo de oxidação úmida, a pirólise e o processo de gaseificação. Por exemplo, a pirólise de lodo de esgoto tem sido amplamente estudada para produção de líquidos (FONTS et al., 2012) e também para a obtenção de produtos sólidos que podem ser usados como adsorventes (SMITH et al., 2009).

A pirólise tem significativas vantagens sobre os outros métodos, produz mais produtos úteis como gás, óleo e carvão sólido que podem ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima para petroquímicos e outras aplicações.

O carvão do processo de pirólise pode ser aproveitado como fonte de energia elétrica em usinas termelétricas, gerando resíduos voláteis de combustão e cinzas. A acumulação de cinzas deteriora o solo e se torna uma fonte de emissão de partículas para a atmosfera, afetando a qualidade do ar. Ao mesmo tempo, torna-se necessário atenuar a contaminação do solo e da água por metais introduzidos por atividades antropogênicas para diminuir os riscos para a saúde dos seres vivos e minimizar os efeitos sobre o ecossistema natural. Dessa maneira, a crescente acumulação de cinzas tem levado a muitos estudos para possível aproveitamento industrial. As cinzas podem ser utilizadas em processos de metalurgia e no campo da construção, onde são misturadas com o cimento e em vista de sua disponibilidade, abundância e propriedades de adsorção, tornou-se um material alternativo e de baixo custo para remoção de metais (HSU et al., 2008).

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo Geral*

Avaliar o aproveitamento do lodo de fossa séptica para produção de biodiesel, bio-óleo, gás biocarvão e cinzas e sua aplicação como material adsorvente para remoção de metais pesados em soluções aquosas.

1.1.2 *Objetivos Específicos*

- ✓ Fazer a caracterização físico-química de resíduos de óleos/gorduras de espuma e caixa de gordura, pela metodologia AOCS (índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação, umidade, viscosidade, densidade, índice de refração, índice de peróxido, etc.) e comparar as características e qualidade dos óleos/gorduras obtidas de diferentes localidades (Espuma de fossa séptica, lodo de ETE e caixa detentora de gordura).
- ✓ Desenvolver uma metodologia de coleta, extração e pré-tratamento do óleo/gordura de fossa séptica para produção de biodiesel e definir uma rota de produção de biodiesel (esterificação ou transesterificação) a partir das características do óleo/gordura da espuma e caixa de gordura;
- ✓ Utilizar o processo de transesterificação in situ como rota de produção de biodiesel;
- ✓ Otimizar a rota de produção de biodiesel a partir do lodo de fossa séptica, obedecendo um delineamento experimental definido.
- ✓ Estudar os processos de extração e pirólise de lodo de fossa séptica;
- ✓ Caracterizar o bio-óleo e o biocarvão obtidos a partir da extração contínua;
- ✓ Modificar e caracterizar o biocarvão obtido do processo de extração contínua;
- ✓ Determinar o rendimento dos produtos obtidos da pirólise do lodo de esgoto;
- ✓ Caracterizar o gás, o biocarvão e o bio-óleo obtidos a partir da pirólise de lodo de esgoto e aproveitá-los como fonte de combustível;
- ✓ Preparar e caracterizar, fisicamente e quimicamente, as amostras de cinzas e utilizá-las como adsorvente para remoção de cobre e chumbo de soluções simples e binárias;

- ✓ Estudar em bateladas o equilíbrio de adsorção, a cinética bem como o mecanismo envolvido no processo de adsorção das cinzas.

1.2 Estrutura da Tese

A tese é composta de 6 capítulos. O primeiro capítulo faz uma introdução geral da pesquisa em estudo e apresenta os objetivos do trabalho.

O capítulo 2 refere-se à questão temática do presente trabalho, relacionando as metas e os objetivos e faz um apanhado de toda a dissertação.

O capítulo 3 aborda a produção de biodiesel a partir da extração de óleo/gordura de espuma de fossa séptica e de lodo de estação de tratamento de efluente e caixa detentora de gordura.

O capítulo 4 trata do aproveitamento dos subprodutos do lodo de fossa séptica para produção de bio-carvão, bio-óleo e gás de pirólise como biocombustíveis.

No capítulo 5 foi feito um estudo de reaproveitamento do subproduto do lodo de fossa séptica-as cinzas- como material adsorvente para remoção de metais tóxicos de soluções aquosas.

Por fim, no capítulo 6 é apresentada uma avaliação do estudo no conjunto, levando em conta todos os capítulos estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lodo de esgotos sanitários

O lodo de esgoto sanitário apresenta em sua composição lipídios, proteínas e carboidratos e sua quantidade varia de acordo com o tipo de alimentação de cada região. 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 (MOCELIN, 2011).

Segundo Miki (1998):

O lodo primário é originário do decantador primário, sendo um lodo altamente putrescível, pois além de gerar odores desagradáveis, contém elevadas concentrações de patógenos e 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 lodo bruto, aquele que não foi digerido. Uma vez que, o lodo digerido é o lodo bruto que sofre estabilização biológica, normalmente pela via anaeróbia.

O lodo de esgoto doméstico geralmente possui 18% de lipídios, destes 7% são triglicerídeos, também constituídos por ácidos carboxílicos de cadeia longa e hidrocarbonetos (MOCELIN, 2007).

As alternativas utilizadas para o aproveitamento ou disposição final do lodo de esgoto são: disposição em aterro sanitário, reúso industrial, conversão em óleo combustível, recuperação de solos e uso agrícola e florestal. Entre as diversas alternativas existentes para disposição final do lodo de esgoto, aquela para fins agrícola e florestal apresenta-se como uma das mais convenientes, pois, como o lodo é rico em matéria orgânica e em macro e micronutrientes para as plantas é recomendado sua aplicação como condicionador de solo ou fertilizante (ALAMINO, 2010).

Os problemas de disposições em aterros estão relacionados ao grande volume de lodo produzido e à 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 (JINDAROM et al., 2007).

Mesmo diante de todas as vantagens, o lodo de esgoto pode apresentar em sua composição elementos tóxicos como metais pesados, substâncias orgânicas e microrganismos patogênicos (JINDAROM et al., 2007).

Por fim, em todos os países onde o lodo é aplicado na agricultura há normas que estabelecem as concentrações máximas permitidas de metais pesados no lodo e o teor máximo acumulado no solo, sendo necessário planejar e monitorar essa incorporação na agricultura.

2.1.1 Lodo de Fossa Séptica

As fossas sépticas são câmaras construídas para reter os despejos domésticos e/ou industriais, por um período de tempo especificamente estabelecido, de modo a permitir sedimentação dos sólidos e retenção do material graxo contido nos esgotos, bioquimicamente, em substâncias e compostos mais simples e estáveis (NBR 8160, 1999).

A fossa séptica é projetada para receber os despejos domésticos de cozinhas, lavanderias domiciliares, lavatórios, vasos sanitários, bidês, banheiros, chuveiros, etc. Ou de qualquer outro despejo, cujas características se assemelham às do esgoto doméstico. Em alguns locais é obrigatória a intercalação de um dispositivo de retenção de gordura (caixa de gordura) na canalização que conduz os despejos das cozinhas para a fossa séptica (JORDÃO e PESSÔA, 1995).

A fossa séptica não tem a função de purificar os esgotos, mas de reduzir a sua carga orgânica a um grau de tratamento aceitável em determinadas condições, sendo os sólidos não retidos arrastados com o efluente, juntamente com o produto solúvel da decomposição do lodo. O efluente é escuro e com odor característico, causado pela presença de gás sulfídrico e outros gases produtores de odores, além da presença de bactérias em grande quantidade (JORDÃO e PESSÔA, 1995).

Nas fossas sépticas parte do lodo decanta e sedimenta no fundo, e outra parte flota, formando a espuma. Na parte intermediária, situa-se o esgoto, que pode ocupar proporções diferentes do volume do reator em função das condições operacionais. Então, o conteúdo dos

caminhões limpa-fossa é uma mistura de efluente e lodo, apresentando características de efluentes concentrados ou de lodo de estação de tratamento.

A disposição inadequada e insalubre de lodo séptico no meio ambiente implica na contaminação do solo e dos recursos hídricos, já que o lodo produzido pelos sistemas de fossa séptica contém significativas concentrações de nutrientes, matéria orgânica, poluentes inorgânicos e organismos patogênicos (PROSAB, 2009).

2.2 Biodiesel

No Brasil, a definição é estabelecida pela lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, na qual o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou conforme regulamento para outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil.

A reciclagem de resíduos de frituras vem ganhando espaço investigativo no Brasil o que leva ao surgimento de novas proposições para o seu reciclo, destacando-se, entre outros, a produção de ésteres metílicos (biodiesel).

O biodiesel é um combustível de grande relevância ambiental e fonte estratégica de energia renovável, em substituição ao óleo diesel de derivados de petróleo. Portanto, está sendo testado no Brasil com a finalidade de substituir o óleo diesel, tanto em uso veicular quanto na geração de energia elétrica (BARROS, 2003).

Além disso, tornou-se o primeiro combustível alternativo a atender as exigências do Clean Air Act Amendments de 1990, nos Estados Unidos, uma vez que, nos testes para verificação dos efeitos sobre a saúde humana não houve toxicidade à exposição às emissões resultantes da combustão do biodiesel (ICEPA, 2003).

A utilização do biodiesel como combustível elimina várias formas de agressão ao meio ambiente, que são inevitáveis com o uso de combustíveis derivados do petróleo. Além de evitar o uso de um combustível fóssil que tem suas reservas limitadas, o biodiesel também reduz a liberação de substâncias prejudiciais normalmente encontradas no escapamento dos veículos.

O biodiesel funciona como um substituto do diesel, mas reduz em 78% a emissão de gás carbônico, em 98% a de enxofre e em 50% a de material particulado (fumaça preta).

Diminui também os níveis de metano, gás eliminado durante a decomposição da gordura hidrogenada, cujo impacto para a atmosfera é 21 vezes maior que o provocado pelo CO₂. O biodiesel é ainda biodegradável, no caso de ocorrência de vazamentos, e não exige a adaptação do motor (RAMOS et al., 2017).

Utilizando-se vários outros tipos de óleos vegetais de baixo valor comercial (como a mamona), poderá se reduzir consideravelmente o consumo anual de óleo diesel do Brasil, de cerca de 40 bilhões de litros, e a quantidade de gás carbônico lançada na atmosfera, que chega a 70 milhões de toneladas. Destes 40 bilhões de litros de óleo diesel consumidos no Brasil, 10% são importados já refinados e outros 20% refinados aqui, do petróleo importado, enquanto a produção de óleos vegetais é de 3,5 bilhões de litros (OLIVEIRA, 2002).

Dessa forma, o biodiesel, um combustível renovável produzido a partir de fontes lipídicas, é um dos mais atraentes entre as opções exploradas como fontes alternativas de energia. No entanto, 70-80% do custo da produção global de biodiesel está associado com o custo de matérias-primas, sendo a procura por fontes alternativas e economicamente viáveis o principal foco de pesquisadores da área. Assim, a fonte ideal para a produção de biocombustível depende principalmente da sua disponibilidade e do seu custo (PEREIRA et al., 2012).

Os lodos de esgotos são constituídos principalmente por proteínas (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%), gorduras, óleos (10%) , uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas, dentre outros (JORDÃO; PESSÔA, 2012). Contém vários lipídios, e, portanto, é uma matéria-prima promissora para produção de biodiesel. Os lipídios podem ser extraídos do lodo e convertidos a biodiesel por esterificação seguida da transesterificação ou por transesterificação in situ de lodo seco (ROHANI; SIDDIQUEE, 2011).

O material graxo, os óleos e as substâncias semelhantes encontradas no esgoto, provenientes do consumo de manteiga, óleos vegetais e em cozinhas são denominados gordura e podem estar presentes sob a forma de óleos minerais derivados do petróleo, sendo sua presença 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 formar a "escuma", que é uma camada de material flutuante presente nos decantadores, capaz de entupir os filtros, interferir e inibir a vida biológica e trazer problemas de manutenção (JORDÃO; PESSÔA, 2012).

Estudos mostram que a integração de cinco processos de extração de lipídios em 50% do total de tratamento de águas residuais municipais existentes nas plantas nos EUA e a transesterificação dos lipídios extraídos poderia produzir 1,8 bilhões de litros de biodiesel, que representam aproximadamente 0,5% da demanda anual nacional do diesel de Petróleo (KARGBO, 2010).

Mondalla et al. (2009) estudaram a possibilidade de utilização de lodos municipais como matéria-prima lipídica para produção de biodiesel, utilizando o processo de transesterificação *in situ* em amostras secas de lodo primário e secundário. Esse processo eliminou a necessidade de separar e extrair os lipídios e ácidos graxos contidos no lodo, uma vez que o ácido graxo contendo lipídios foi simultaneamente extraído e esterificado. Dessa forma, reduziram o tempo de reação e a quantidade de solvente, além da obtenção de um biodiesel com preço comparativamente mais baixo do que os custos do diesel de petróleo e biodiesel de soja.

Outros estudos têm demonstrado que de 6 até 36,8% em peso do lodo seco é composto por ácidos graxos e esteróides. Os ácidos graxos originários predominantemente do lodo, na faixa de 10 a 18 carbonos são excelentes para produção de biodiesel (JARDÉ et al., 2005).

Dufreche et al. (2007), Mondalla et al. (2009) e Revellame et al. (2010) informaram que o biodiesel a partir de águas residuais de estação de tratamento de lodo contém principalmente ésteres metílicos de ácidos palmítico (C16:0), palmitoléico (C16:1), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1) e ácido linoléico (C18:2), que são similares à pura composição do biodiesel de óleo vegetal.

Mondalla et al. (2009) também encontraram semelhança na composição dos ácidos graxos do lodo primário e secundário. Sendo possível assim combinar os dois tipos de lodo como matéria-prima única para produção de biodiesel.

Encinar et al. (2016) estudaram a melhoria do processo de transesterificação pelo uso de vários co-solventes tais como acetona, éter dietílico, éter dibutílico, terc-butilmetílico, éter disiisopropílico e tetrahydrofurano para produção de biodiesel e perceberam um aumento de 6,4% do rendimento de ésteres metílicos.

Urrutia et al. (2016) estudaram o processo de esterificação e transesterificação do lodo de esgoto gerado em estações de tratamento de águas residuais, como material prima para

produção do biodiesel. Os catalisadores utilizados foram ácidos e enzimas, e ambos catalisadores realizaram simultaneamente a esterificação dos ácidos graxos livres e transesterificação dos triglicerídeos.

2.2.1 Processos de obtenção do biodiesel

O processo mais investigado para produção do biodiesel de lodo de esgoto é a transesterificação *in situ*. Mas, o biodiesel também pode ser obtido a partir de outros processos tais como a micro-emulsão, transesterificação (FERRARI et al., 2005; SHARMA et al., 2001) e a hidroesterificação.

2.2.1.1 Micro-emulsificação

Micro emulsões são dispersões isotrópicas, termodicamente estáveis, formadas por óleo, água, surfactante e geralmente uma molécula pequena anfifílica, chamada co-surfactante (SCHWAB *et al.*, 1987).

Apresentam inconvenientes tais como formação de coque e combustão incompleta, dificultando seu uso em larga escala (FERRARI et al., 2005).

2.2.1.2 Hidroesterificação

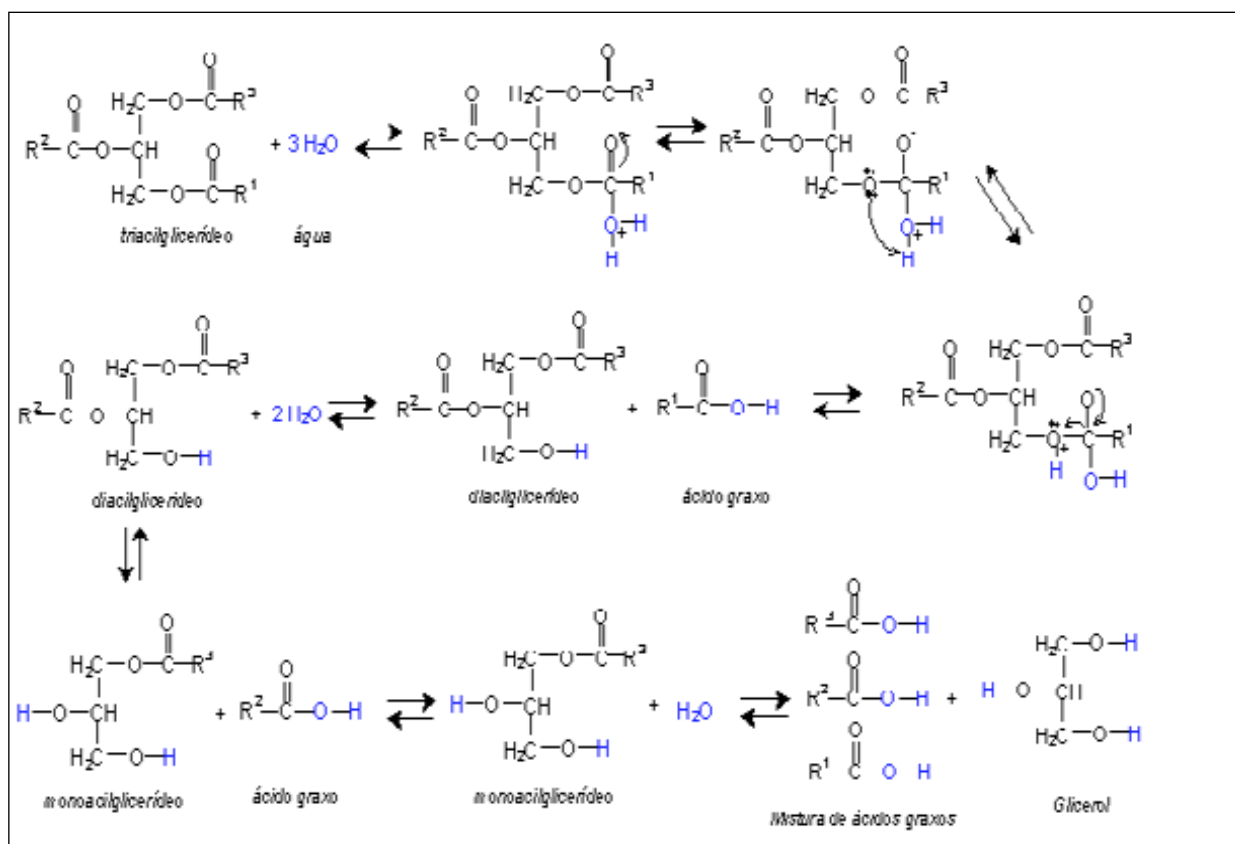
O processo de hidroesterificação é uma interessante alternativa na produção de biodiesel. Esse processo permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros). Essas matérias-primas são totalmente transformadas em biodiesel independente da acidez e da umidade que possuem. Esse é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação (SANTOS et al., 2015).

A produção de biodiesel por hidroesterificação é um processo que envolve as etapas de hidrólise e esterificação. A hidrólise consiste numa reação química entre os triacilglicerídeos da gordura ou óleo vegetal e a água. Essa reação foi demonstrada por Mills e

McClain (1949) e acontece em três etapas. Essa reação é uma pseudo-homogênea de primeira ordem reversível (com excesso de um reagente, normalmente água).

Inicialmente, os triacilglicerídeos são hidrolisados em diacilglicerídeos, em seguida os diacilglicerídeos são hidrolisados em monoacilglicerídeos e, por fim, os monoacilglicerídeos são hidrolisados em glicerol, conforme apresentado na Figura 1. Em todas as etapas, observa-se que são produzidos ácidos graxos livres, que ao final das etapas envolvidas no processo, são somados para obtenção do seu rendimento. Essa reação pode ser catalisada por enzimas, catalisadores heterogêneos ou produzida em processos não catalíticos em condições de fluidos subcríticos ou supercríticos (SANTOS et al., 2015).

Figura 2.2.1.2- Mecanismo químico da hidrólise dos triacilglicerídeos presentes no processo de Hidroesterificação.



Fonte: Santos et al. (2015).

2.2.1.3 Transesterificação

Este processo, também conhecido como alcóolise (Figura 2), consiste na reação de triglicerídeos com álcool, na presença de catalisador, dando origem a uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol. Geralmente são utilizados óleos/gorduras com índice de acidez menor ou igual a 1%, pois estes apresentam uma maior quantidade de triacilglicerídeos.

Para melhorar a taxa de reação e, portanto, o rendimento pode-se fazer de catálise ácida, básica e enzimática. Os catalisadores básicos mais utilizados são o hidróxido de sódio ou de potássio.

Por ser uma reação reversível, utiliza-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio para obter o máximo de éster. Entre os álcoois, o metanol e o etanol são os mais usados, principalmente o metanol por apresentar cadeia polar curta (MA; HANNA,1999).

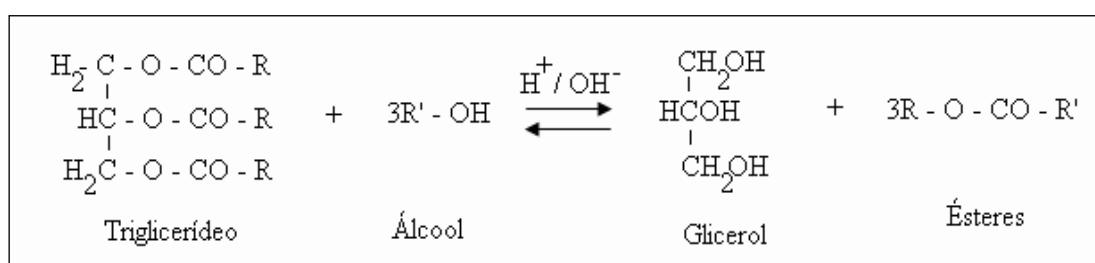
Então, para que a reação de transesterificação ocorra estequiometricamente, são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicerídeo. O rendimento dessa reação depende de diversos fatores, tais como:

- ✓ A razão molar entre o óleo e o álcool, pois como a reação de transesterificação é reversível, geralmente ela é feita com excesso de álcool para favorecer a formação dos ésteres alquílicos (MA et al., 1999; MARCHETTI et al., 2007; SAAD, 2005; URIOSTE, 2004).
- ✓ A temperatura também é outro fator importante que varia em função dos tipos de óleo e do catalisador. A metanólise alcalina, por exemplo, ocorre entre 20-35 °C (URIOSTE, 2004).
- ✓ O tipo de catalisador. Os catalisadores possíveis são os ácidos (H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4), as bases (KOH, NaOH) ou as enzimas (lipases). A catálise alcalina é muito mais rápida do que a ácida, contudo, quando se utilizam óleos residuais com elevado teor de água e de ácidos graxos livres, a catálise ácida é mais indicada (esterificação) (MA et al., 1999; URIOSTE, 2004);
- ✓ A concentração de ácidos graxos livres e de água nos óleos quando a reação é catalisada por catalisador básico (NaOH). O conteúdo de água e de ácidos graxos livres nos reagentes deve ser baixo, pois a reação inversa de hidrólise pode ser favorecida e podem ser formados sabões no processo, o que aumenta a viscosidade

final do produto, dificulta a separação do glicerol e diminui o rendimento em ésteres (FUKUDA et al., 2001; MA et al., 1999; MARCHETTI et al., 2007; URIOSTE, 2004);

Após a transesterificação, tem-se no meio reacional uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador e tri-, di- e mono glicerídeos. O co-produto, glicerol, deve ser recuperado devido ao seu valor como um insumo para as indústrias farmacêuticas e de cosméticos (MA & HANNA, 1999).

Figura 2.2.1.3- Reação de transesterificação, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R' a cadeia carbônica do álcool reagente.



Fonte: Costa Filho (2008).

2.2.1.3.1 Transesterificação in situ

O processo de transesterificação in situ difere e elimina a necessidade de extrair e separar os lipídios e ácidos graxos presentes no lodo, uma vez que os ácidos graxos contendo lipídios são simultaneamente extraídos e esterificados. Assim, o tempo de reação e a quantidade de solvente e amostra necessária são reduzidos em comparação com a extração separada do lipídio seguido do processo de transesterificação. Embora uma transesterificação catalisada por base, empregando hidróxidos ou metóxidos de metal solúvel seja muito mais rápida do que uma transesterificação catalisada por ácido e mais frequentemente usada comercialmente (YOU et al., 2008), problemas tais como a formação de sabão e dificuldade na separação do produto podem surgir devido à possibilidade de ter uma concentração elevada de ácidos graxos livres nas amostras de lodo do esgoto.

Freedman et al., (1986) recomendou o uso de um catalisador ácido para matérias-primas lipídicas maior que 1% de ácidos graxos livres, portanto, uma transesterificação catalisada com ácido.

Haas et al. (2004) realizaram uma reação de transesterificação *in situ* com catálise básica utilizando flocos de soja para produção de biodiesel. Recentemente os mesmos autores alcançaram 97% do rendimento máximo teórico de ésteres metílicos de ácidos graxos usando flocos de soja com 2,6% de umidade (HAAS; SCOTT, 2007).

Mondalla et al. (2009) estudaram a possibilidade de utilização de lodos municipais como matéria-prima lipídica para produção de biodiesel, utilizando o processo de transesterificação *in situ* em amostras secas de lodo primário e secundário. Esse processo eliminou a necessidade de separar e extrair os lipídios e ácidos graxos contidos no lodo. Dessa forma, reduziram o tempo de reação e a quantidade de solvente, além da obtenção de um biodiesel com preço comparativamente mais baixo do que os custos do diesel de petróleo e biodiesel de soja.

Huynh et al. (2012) também relataram a produção de metil ésteres *in situ*, a partir de lodo ativado úmido, não tratado, sob condições subcríticas de água e metanol com ácido sulfúrico.

Kartika et al. (2013) investigaram a extração dos lipídios por hexano seguida da transesterificação *in situ* para produção direta de biodiesel à partir de sementes de pinhão manso e encontraram ésteres metílicos dos ácidos palmítico, palmitoléico, esteárico, oléico, linoléico, linolênico, araquídico e gadoléico. Sendo rico principalmente dos ácidos oléico e linoléico como outros biodiesel de óleo de pinhão manso descritos na literatura.

Pastore et al. (2013) propuseram uma produção, em duas etapas, de metil ésteres a partir de lodos municipais de águas residuais, utilizando n-hexano em ambiente ácido, seguido de metanólise com ácido sulfúrico e encontraram um rendimento entre 12 e 22% em peso.

Zakaria e Harvey (2014) investigaram a cinética da reação de transesterificação *in situ* do óleo de colza com metanol para produção de biodiesel.

Kakkad et al. (2015) estudaram a otimização da reação de transesterificação *in situ* da biomassa seca do fungo oleaginoso *Aspergillus candidus* e encontram 30% de metil ésteres saturados, 31,5% monoinsaturados e 38,3% poliinsaturados.

Park et al. (2016) estudaram a transesterificação *in situ* de grãos de café usados para produção de biodiesel e obtiveram um rendimento de 16,75 % de metil ésteres.

Yi et al. (2016) nos seus estudos de comparação do biodiesel produzido por transesterificação *ex-situ* e *in situ*, utilizando escuma, lodo primário e secundário de uma estação de tratamento de águas residuais, encontraram um maior rendimento para as reações de transesterificação *in-situ*.

Outros autores (EHIMEN et al., 2010; ENCINAR et al., 2016; QI et al., 2016; REVELLAME et al., 2009; SIDDIQUEE; ROHANI, 2011) utilizaram o processo de transesterificação *in situ*, em diferentes fontes de lipídios, para obtenção de biodiesel.

No presente trabalho, a metodologia empregada foi a de Mondalla et al., 2009 com algumas mudanças no sistema de transesterificação *in situ*.

2.3 Processo de pirólise do lodo de fossa séptica

Várias tecnologias, como a pirólise, estão atualmente em investigação como alternativa aos processos convencionais de combustão. Em comparação com outros processos de conversão termoquímica, como a combustão ou a gasificação, a pirólise apresenta a vantagem de produzir principalmente um produto líquido fácil de armazenar e transportar. A gaseificação poderia ser usada para produzir gás combustível de alta qualidade (Leng et al., 2015; Werle e Dudziak, 2014), mas sua praticabilidade ainda é limitada pelo baixo valor de aquecimento dos lodos.

O termo pirólise pode ser caracterizado como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico. A pirólise implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-hidrogênio e geralmente ocorre a uma temperatura que varia, desde os 400°C, até o início do regime de gaseificação (PÉREZ, 2004; PEDROZA et al., 2010).

A pirólise degrada termicamente o material em um gás inerte ou em atmosfera deficiente em oxigênio (GASCÓ et al., 2005).

Um processo de pirólise pode ser considerado não apenas como um processo independente para produzir vários compostos químicos e combustíveis, mas também como a

fase inicial do processo de conversão térmica de materiais carbonáceos, incluindo combustão e gaseificação (FANG et al., 2015)

Como técnica laboratorial de simulação do comportamento de materiais submetidos ao processo de pirólise, a análise termogravimétrica (TGA) é um método consolidado para a determinação da perda de massa característica na degradação térmica de um material, em uma atmosfera inerte, a uma determinada taxa de aquecimento (SINGH et al., 2010).

Tecnologias que utilizam o processo de pirólise rápida podem produzir combustíveis líquidos para serem utilizados em substituição aos óleos combustíveis usados no aquecimento e na geração de energia elétrica (WANG et al., 2011), como se pode comprovar nos estudos desenvolvidos por Qi et al. (2007). O balanço energético do sistema de pirólise é sempre positivo, pois produz mais energia do que consome (FEAM, 2012).

Segundo Vieira (2004), existe a pirólise convencional (slow pyrolysis) e a pirólise rápida e esses termos “pirólise lenta” e “pirólise rápida” se diferenciam entre si através de variáveis de processos tais como: (1) taxa de aquecimento, (2) temperatura, (3) tempo de residência das fases sólida e gasosa e (4) produtos desejados. De acordo com essas variáveis de processos, os tipos de pirólise foram subdivididos em: (1) carbonização; (2) convencional; (3) rápido; (4) *flash*-líquido; (5) *flash*-gás; (6) ultra; (7) vácuo; (8) hidro-pirólise e (9) metano-pirólise.

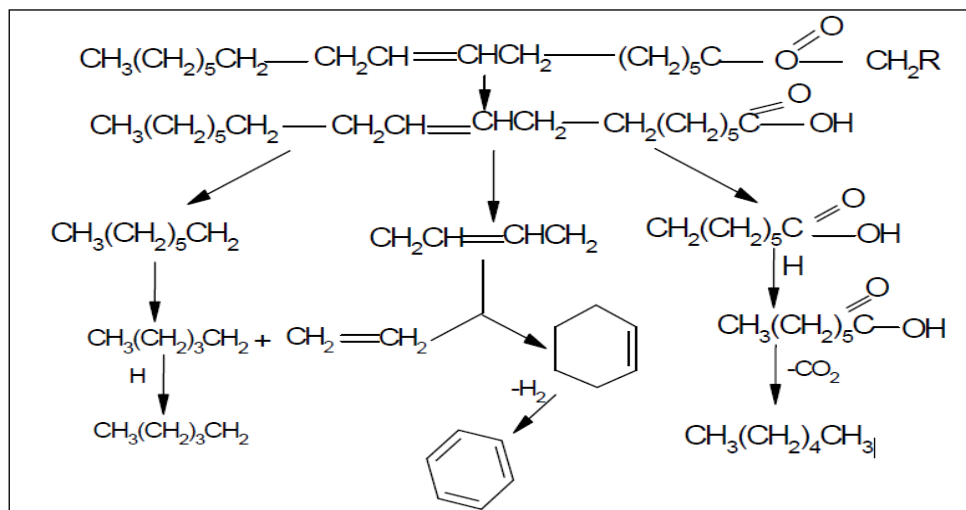
No processo de pirólise, a redução de volume de lodo é semelhante à incineração ou à gaseificação. Mas, a pirólise tem muitas vantagens comparadas às outras tecnologias, incluindo a inibição da vaporização de metais pesados devido à diminuição da temperatura de pirólise, reduzindo a lixiviação de metais pesados do resíduo carbonáceo de pirólise, oferecendo custos de controle de poluição relativamente baixos em combustão (LIN et al., 2017).

Os produtos obtidos durante a pirólise (gases, líquidos e sólidos) são gerados em proporções diferentes, dependendo dos parâmetros analisados: temperatura final do processo, pressão de operação do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa (KIMURA, 2009).

Os principais componentes do gás de pirólise são compostos de baixo peso molecular (CO_2 , CO , H_2O , CH_4) e vários tipos de compostos orgânicos.

A Figura 2.3 apresenta um mecanismo provável da pirólise dos triglicerídeos (óleos e gorduras).

Figura 2.3- Mecanismo provável de reação da pirólise de triglicerídeos.



Fonte: Bressler e Maher (2007).

Hoje, o maior interesse em relação à pirólise está diretamente voltado para obtenção de produtos com maior densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo, que possa ser transportado, estocado e manuseado com maior facilidade e menor custo que a biomassa sólida (ALMEIDA, 2008).

2.3.1 Óleo Pirolítico

O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que aquelas da biomassa inicial. Esses produtos podem ser utilizados como combustíveis alternativos (PEDROZA, et al., 2010).

Geralmente são utilizadas temperaturas baixas, na faixa de 250-500 °C, no processo de conversão do lodo em óleo. O processo pirolítico é interessante devido a

recuperação de petróleo com baixas emissões de NO_x e SO_x, evitando também a formação de compostos orgânicos tóxicos como as dioxinas, com baixos custos operacionais, em comparação à incineração.

Os óleos e as gorduras podem ser utilizadas como fonte de energia no processo de pirólise para a produção de combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos e com potencial para substituir os derivados de petróleo (BRESSLER ; MAHER, 2007).

O óleo resultante da pirólise de biomassa, usualmente denominado de bio-óleo, além de ser um combustível líquido renovável, sendo essa a principal vantagem sobre derivados do petróleo, pode ser usado para a produção de várias substâncias químicas (GUEDES et al., 2010).

De modo geral, é possível afirmar que os óleos pirolíticos ou bio-óleo são alcatrões (hidrocarbonetos) que possuem igualmente o mesmo conteúdo energético, e podem ser aproveitados em câmara de combustões, motores diesel e turbinas entre outros (CHIARAMONT et al., 2007).

Como fonte de materiais, provavelmente a mais promissora das aplicações do bio-óleo é como substituinte do fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas. A fração fenólica do alcatrão pode substituir o fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa (ROCHA et al., 2004).

A maioria dos estudos sobre bio-óleo, obtido a partir da pirólise de esgoto, tem sido focado na sua aplicação como combustível, mas o seu alto teor de nitrogênio dificulta seu uso. Por esta razão, tem sido investigado a utilização do bio-óleo de lodo de esgoto como fonte de produtos químicos valiosos (FONTS et al., 2012).

Guedes et al. (2007) pesquisaram a separação e transformação de componentes de bio-óleo em ésteres, caracterizando as reações e os produtos de pirólise, avaliando a estabilidade do produto, durante a estocagem e testaram a mistura desse biocombustível.

Shen e Zhang (2012) 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 propriedades semelhantes ao óleo diesel.

Mocelin (2007) realizou a pirólise do lodo de esgoto sanitário nas temperaturas de 500 e 700 ° C e observou que os efeitos da temperatura sobre o rendimento de líquidos, resíduos carbonosos e gases são pouco representativos, obtendo um teor de óleo variando de

12-18%, enquanto os resíduos carbonosos variaram entre 20 – 30% e os teores de gases não superaram 17%.

Sánchez et al. (2007) realizaram um processo de pirólise, em escala piloto, para o tratamento de uma mistura de lodo e estrume bovino para avaliar a viabilidade energética dos produtos obtidos, concluindo que podem ser utilizados como combustível, desde que os gases sejam tratados.

Alguns autores avaliaram a co-pirólise do lodo de esgoto e biomassa lignocelulósica para aumentar as propriedades do líquido para uso como combustível e para reduzir a demanda de calor, propondo esta co-pirólise como solução viável para a valorização de lodo de esgoto, sem necessidade de utilizar energia externa (ALVAREZ et al. 2015; DING e JIANG, 2013; SAMANYA et al., 2012).

2.3.2 Produção de Biocarvão

Um importante desafio para o eficiente manejo do lodo de esgoto em um meio ambientalmente correto pode ser realizado por meio da pirólise do lodo de esgoto em biocarvão e posterior aplicação na agricultura (HOSSAIN et al., 2009).

Carvão e biocarvão são materiais carbonáceos (dominados por grupos aromáticos poli-condensados) produzidos pela queima da matéria orgânica à altas temperaturas (350-1200 °C) e baixo suprimento de oxigênio (LEHMANN; STEPHEN, 2015).

Sendo o biocarvão um produto de interesse agrícola, o potencial de transformação do lodo de esgoto em biocarvão é importante. O rendimento dessa transformação pode variar de acordo com a origem do lodo, sendo 44 % para o esgoto de origem industrial, 52 % na comercial e 64 % para residencial (HOUSSAIN et al., 2014). qual tipo de lodo

A maioria dos trabalhos de pesquisa sobre pirólise de estrume tem sido dedicada à produção de biocarvão para sua aplicação como condicionador de solo (MENG et al., 2013; SUBEDI et al., 2016).

A aplicação do carvão em solos, obtido a partir do processo de pirólise, tem sido uma alternativa de disposição estudada por muitos autores, apesar da tendência energética para utilização como combustível, diante do seu considerável poder calorífico. Bressler; Maher (2007) estudaram o potencial de aplicação de *biochar* para remediação de solos, alertando no

entanto para importância de se estabelecer taxas de aplicação adequadas para esse produto. Smith et al. (2010) investigaram as diferentes taxas de emissão de CO₂ no solo, após aplicação de biocarvão como condicionador.

O resíduo carbonoso, obtido do processo de pirólise, pode ser utilizado em processos industriais, devido às suas propriedades adsorventes. É poroso e microcristalino, podendo ser ativado fisicamente ou quimicamente. Na ativação por rota física, ocorre uma contração do material, que pode chegar a 30%, já na ativação química, essa contração é reduzida porque o agente ativante é incorporado à estrutura, servindo como um molde para a geração de microporosidade (REINOSO et al., 2006).

Os dois métodos de ativação têm suas vantagens. Por exemplo, a ativação física tem vantagem sobre a ativação química porque evita a incorporação de aditivos / impurezas provenientes dos agentes ativadores e geralmente são formados carbonos microporosos por este método. A ativação química é preferida em relação à ativação física devido à menor temperatura e menor tempo necessário para a ativação de materiais. Os carbonos formados por este método geralmente têm microporos mais largos e volumes maiores de poros, tornando-os comparativamente mais adequados para a adsorção em fase líquida (KUSHWAHA, 2016).

Na literatura, o ácido fosfórico e o cloreto de zinco são os agentes ativantes mais utilizados. O ácido fosfórico é um ácido de Bronsted, cuja acidez varia de fraco a moderadamente forte, mas que proporciona reações de clivagem; já o cloreto de zinco é um ácido de Lewis fortemente desidratante (SERP; FIGUEIREDO, 2009).

Menéndez (2005) e Otero et al. (2003) aplicaram em seus estudos, a ativação física do adsorvente, empregando ar em baixas temperaturas, com o intuito de ter uma ativação física ambientalmente correta.

Olivares-Marin et al. (2006) preparou carbono ativado à partir de pedras de cerejas por ativação química com ZnCl₂.

Em outro estudo, uma série de carbonos micro e mesoporosos foram produzidos a partir do lodo originário da fábrica de café, por ativação química por ZnCl₂.

2.4 Aplicação das cinzas de lodo para remoção de metais tóxicos

A contaminação das águas e dos solos por metais tóxicos tem sido um sério problema para o meio ambiente e para a saúde pública. Alguns metais são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes (RUBIO; TESSELE, 1997)

Branco (1983) apud Paradelo (2010) comenta que a poluição ambiental pode ser definida também como impacto ambiental; ele diz que,

Poluição é definida, por alguns, como sinônimo de impacto ambiental, no seu sentido mais amplo, isto é, como qualquer modificação de características de um ambiente de modo a torná-lo impróprio às formas de vida que ele normalmente abriga. Na verdade, entretanto, essa definição deve ser mais restritiva de modo a incluir um elemento indicador de prejuízo sanitário, econômico ou simplesmente estético. Isto significa que a modificação do ambiente, para ser realmente considerada poluição, deve afetar, de maneira nociva, direta ou indiretamente, a vida ou o bem estar humano. Caso contrário, qualquer alteração ecológica deveria ser considerada como poluição e isso não teria interesse prático (Branco, 1983, pág. 10).

Embora a presença desses metais não causem perigo imediato para a população, podem levar à contaminação irreversível ou mais profunda do meio ambiente. Por sua vez, a longo prazo, pode haver contaminação do solo circundante e águas subterrâneas (GHORBEL-ABID; TRABELSI-AYADI, 2015).

A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Embora alguns metais sejam biogênicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo (FARGHALI et al., 2013).

Os cátions de metais tóxicos, quando lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de amplificação biológica. Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em

consequência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (AGUIAR, 2002).

Dentro dos organismos vivos, íons de metais pesados podem se ligar particularmente a ácidos nucleicos, proteínas e pequenos metabólitos. As células orgânicas contaminadas são alteradas ou perdem suas características de funções biológicas como perda do controle homeostático dos metais essenciais, resultando em problemas de saúde fatais (FARGHALI et al., 2013).

Alguns metais tóxicos possuem efeito deletério, ocasionando sérios transtornos à saúde humana quando ingeridos em doses inadequadas. Assim, a contaminação por metais está diretamente associada à sua biodisponibilidade, podendo ser potencializada por fontes alimentadoras da poluição como, por exemplo, uma indústria localizada nas imediações de recursos hídricos (MANAHAN, 1994).

A descarga descontrolada e sem tratamento de águas residuais contendo metais pesados para o ambiente natural pode ser tóxico para os seres humanos, animais, plantas, e para os ecossistemas urbanos (AHMAD et al., 2010; PAMUKOGLU; KARGI, 2006).

Os metais tóxicos presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microrganismos que são responsáveis pela recuperação das águas, por meio da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados, o que provoca um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização (AGUIAR, 2002).

Estes metais e os seus complexos complementares, podem acumular-se no corpo de peixes e outros organismos aquáticos e, finalmente, poderia chegar ao corpo humano por bio-acumulação, bio-concentração e bio-amplificação através de cadeias de comida e bebida (HU et al. 2008). Remoção de metais tóxicos de águas residuais é agora uma grande preocupação global para as indústrias e agências ambientais. Por isso, é essencial controlar o nível de metais pesados nas águas residuais antes de seu descarte na natureza. Dessa forma, os danos de metais tóxicos para o ambiente e a saúde pública fizeram a remoção de tais metais uma prioridade no tratamento de águas residuais. Enquanto isso, esses metais são recursos valiosos que devem ser recuperados tanto quanto possível dos resíduos (WANG et al., 2016).

Efluentes de uma variedade de atividades industriais como operações de mineração e curtumes contêm altas concentrações de metais tóxicos como Cd, Pb, Cr, Zn, Ni.

Esses resíduos representam uma série ameaça para a contaminação dos solos, bem como solo e água da superfície. Esses metais não são biodegradáveis e tendem a acumular-se em organismos vivos, causando várias doenças uma vez que eles são cancerígenos na natureza (GUPTA et al., 2004).

2.4.1 Legislação para lançamento de efluentes

A maior parte das regulamentações ambientais tem estabelecido limites para a concentração de metais tóxicos em águas e para o descarte de efluentes contaminados em mananciais. Em 2011, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) apresentou a Resolução nº 430, que altera e complementa as condições e padrões de lançamento de efluentes da Resolução nº 357/2005. A Resolução nº 357 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. As atuais resoluções são mais restritivas que a anterior, para vários parâmetros químicos, evidenciando uma maior preocupação com os níveis de contaminantes encontrados no ambiente. A resolução estabelece que o lançamento de efluentes contendo íons cobre e chumbo não pode fazer com que o teor desses íons no corpo hídrico receptor ultrapasse o limite de 1mg/L e 0,5 mg/L, respectivamente (CONAMA, 2005).

Os limites estabelecidos estão relacionados com a toxicidade de cada metal. Para atender a tais critérios de descarte de efluentes, são necessários processos de tratamento eficientes e que sejam capazes de remover os contaminantes inorgânicos.

Outro parâmetro importante para descarte de efluentes industriais nos corpos de água é o pH, que deve estar entre 5 e 9, conforme preconiza a Resolução.

As principais agências internacionais de regulamentação ao meio ambiente e à saúde têm mostrado que alguns metais são potencialmente cancerígenos em humanos, enquanto outros são suspeitos. A Tabela 1 mostra a classificação de alguns metais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA (NASCIMENTO et al., 2014).

Tabela 2.4.1- Classificação de alguns metais suspeitos a serem cancerígenos pela USEPA IARC e ACGIR/OSHA .

Metal	USEPA	IARC	ACGIR/OSHA
Pb	Provável carcinógeno em humanos	Possível carcinógeno em humanos	Carcinógeno em animais
Ni	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos
Cd	Provável carcinógeno em humanos	Provável carcinógeno em humanos	Não Classificado
Zn	Não classificado	Não classificado	Não classificado
Cu	Não classificado	Não classificado	Não classificado

Fonte: Nascimento et al. (2014); USEPA (U.S Environmental Protection Agency); IARC (Internacional Agency for Rearch on Cancer); ACGIR/OSHA (American Conference of Governmental Industrial Hygienists).

2.5 Adsorção

A adsorção é um fenômeno que ocorre mediante a transferência de massa de moléculas presentes em um gás ou um líquido para superfície de um sólido, acarretando numa maior concentração deste componente nesta superfície, em relação à fase livre do gás ou do líquido. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre uma superfície, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos porosos (RUTHVEN, 1984).

Segundo Clark (2010), a sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos começa pelo transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido, seguida pelo movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos. Após, estas moléculas do fluido tendem a migrar para os poros e a interagir com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido. Para o autor, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

É essencialmente um fenômeno de superfície, no qual as moléculas da fase fluida são atraídas para a superfície do adsorvente, decorrente de dois tipos de forças de interação

que possam existir: forças de dispersão-repulsão (também chamadas de forças de London ou de van der Waals), e forças eletrostáticas. As forças de dispersão-repulsão, descritas pelo potencial de Lennard Jones, são específicas para cada sistema, e características por interações moleculares (RUTHVEN, 1984). As forças eletrostáticas são decorrentes de polarizações, dipolos e quadrupolos existentes nas moléculas do adsorbato ou em grupos superficiais do adsorvente.

A intensidade do fenômeno de adsorção depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsortivo), além disso, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções (RUTHVEN, 1984).

Nos fenômenos de adsorção as forças de dispersão-repulsão estão sempre presentes, sendo as forças eletrostáticas particulares de sistemas nos quais o adsorbato ou adsorvente envolvidos possuam em sua estrutura grupamentos iônicos. Caso a superfície do adsorvente seja polar, um campo elétrico irá induzir a formação de um dipolo permanente na molécula do adsorbato, resultando em um aumento do grau de adsorção. De maneira semelhante, uma molécula de adsorbato que apresente momento dipolo permanente, irá efetuar a polarização da superfície não polar do adsorvente, aumentando desta forma a atração adsorvente- adsorbato (RAMOS, 2010).

Pode-se classificar os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis em físicos e químicos. A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível não específico onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente.

Ambos os processos são exotérmicos, sendo os calores de adsorção envolvidos, um dos parâmetros utilizados na distinção da adsorção física ou química. Segundo Crittenden e Thomas (1998), a adsorção física é normalmente caracterizada pela liberação de calor entre 10 e 40 kJ/mol.

Na adsorção física as forças que atuam são idênticas às forças de coesão, às forças de Van der Waals, que ocorrem usualmente nos estados líquido, sólido e gasoso. São liberadas energias relativamente baixas e geralmente atinge-se o equilíbrio de forma rápida. Já na adsorção química há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o

material adsorvente, havendo transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do material. Neste caso, a energia de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas. Na adsorção física, também chamada de fisorção, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma monocamada (PORPINO, 2009).

Na interação por troca iônica, a interação entre o grupo funcional do adsorvente e o íon metálico libera prótons para a solução de acordo com a carga do íon metálico. Essa interação ocorre em função de características dos íons: carga; tamanho (solvatação) e interações com a fase aquosa.

Além dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, no processo adsorptivo existem outros fatores que exercem grande influência na capacidade de um adsorvente na remoção de metais, tais como: concentração inicial do íon metálico em solução, pH do meio, concentração de adsorvente, tempo de agitação, tamanho de partícula, entre outros (ROCHA et al., 2004). Dentre eles, pretende-se destacar o pH do meio e os grupos funcionais de superfície, uma vez que a quantidade de grupos funcionais carregados negativamente determina o potencial da espécie adsorvente para a adsorção de metais.

2.5.1 Remoção de metais tóxicos por adsorção, utilizando cinzas como material adsorvente

Uma grande variedade de técnicas tais como coagulação química, separação por membrana, técnicas de precipitação, dentre outros, vem sendo utilizadas para remoção de metais pesados de água ou águas residuais. No entanto, em geral os processos físicos-químicos exigem reagentes dispendiosos, tornando caro, especialmente para remoção desses metais em baixas concentrações, vindo o processo de adsorção a ser utilizado amplamente para remover eficientemente metais pesados de águas residuais em altas e baixas concentrações.

Entre os adsorventes, carvão ativado é utilizado como adsorvente comercial para a remoção de metais pesados a partir de águas residuais. No entanto, isso ainda é um material caro, exigindo dispendiosa regeneração (VIEIRA e VOLESKY, 2010). Isso fez com que surgisse a procura de uma alternativa barata e eficaz. A remoção dos metais pesados por biossorção é uma técnica relativamente nova e emergente no campo do tratamento da água por

materiais bioSORVENTES derivado a partir de um agro-biomassa adequado para a eficaz remoção e recuperação de metais pesados do solo e de fluxos de águas residuais (RAIZE et al., 2004).

A parede celular da maioria dos bioSORVENTES consiste em lípidos, polissacáridos e proteínas. Estes biopolímeros fornecem diferentes grupos funcionais, tais como, carboxilas, hidroxilas, carbonila, fosfato, fenólico, etc, grupos que podem formar complexos de coordenação com metais (KUMAR et al., 2006).

Nos últimos anos, muitos estudos vêm sendo feitos com o objetivo de encontrar alternativas e bioSORVENTES economicamente viáveis para águas residuais e tratamento de água. Numa grande escala, adsorventes econômicos podem ser definidos como materiais que são abundantes na natureza ou podem ser encontrados como um subproduto ou resíduos da agro-indústria, são baratos e eficazes e, normalmente, não necessitam de pré-processamento significativo.

Estudos recentes na remoção de metais pesados têm relatado a utilização de numerosos tipos de biomassa / biomateriais. Vários mecanismos podem governar a bioSORÇÃO de metais que diferem qualitativa e quantitativa de espécie para espécie, origem, e procedimento de processamento de biomassa / biomateriais (KARTHIKEYAN et al., 2007). Biomassa / biomateriais compreendem vários grupos funcionais tais como acetamido, amino, amido, sulfidril, sulfato, carboxila, etc., que poderiam atrair e sequestrar os metais em solução (KARTHIKEYAN et al., 2007; VIEIRA e VOLESKY, 2010).

Os principais mecanismos de bioSORÇÃO incluem interações e troca iônica e a formação de complexos entre cátions de metal ligantes contido na estrutura dos biopolímeros da parede celular, bem como precipitação na matriz da parede celular dos bioSORVENTES, adsorção à superfície, dissolução e subsequente complexação (VIEIRA e VOLESKY, 2010).

Muitos estudos descrevem a capacidade de adsorção de vários adsorventes de baixo custo (tais como bentonita, lignina, argila, cinzas de lodo, lama vermelha, biomassa e bagaço de cinzas) para a remoção de metais pesados da água (HSU et al., 2008).

Dabrowski et al. (2004) estudaram a remoção dos metais pesados chumbo, mercúrio, cádmio, níquel, vanádio, cromo, cobre e zinco de águas residuais industriais por meio de diferentes tipos modernos de troca iônica.

No estudo de adsorção de metais pesados de Ghorbel-Abid et al. (2011) em argilas, foi observado que o aumento do pH reforça a capacidade de adsorção dos íons crômio e confirma o poder da argila como um adsorvente eficiente e de baixo custo.

Kumar et al. (2006) estudaram a adsorção de cobre e zinco em soluções aquosas, utilizando como adsorvente a alga *Ulva fasciata* sp e obtiveram uma excelente remoção de 94 e 74%, respectivamente.

No estudo de adsorção de cobre e zinco em solução aquosa, usando argila natural como adsorvente, Veli e Alyüz (2007) encontraram eficiência máxima de remoção em 10 minutos para ambos os metais, concluindo assim que a argila pode ser utilizada eficazmente para remoção de metais provenientes de águas residuais.

No estudo de investigação de Matouq et al. (2015) com o intuito de verificar eficácia de remoção dos íons cobre, níquel, crômio e zinco de uma água residual sintética, utilizando *Moringa aptera* Gaertn (MAG), encontraram remoção de 90, 68 e 91% para os íons cobre, níquel e crômio e nenhuma remoção para o íon zinco.

No estudo de adsorção de Pizzaro et al. (2015), utilizando cinzas de carvão in natura e modificadas com sílica funcionalizada para remoção de íons Cu^{2+} , foi encontrado maior volume de poros segundo BJH e de área superficial de BET para o material modificado, além de uma maior capacidade de adsorção.

Muitos autores (AGUIAR e NOVAIS, 2002; KUMAR et al., 2006; PÉREZ-NOVO et al., 2008, SILBER et al., 2012; SOCO e KALEMBKIEWICZ, 2013; VELI e ALYÜZ, 2007; WU et al., 2012) vêm estudando diferentes adsorventes para remoção de metais pesados utilizando a adsorção como um método eficiente e econômico.

Diego et al. (2014) estudaram a adsorção dos íons cobre, cádmio, chumbo e níquel em fibras de tururi como adsorvente e encontraram uma capacidade máxima de adsorção de 36,36, 156, 87, 346, 28 e 50, 12 (mg/g), respectivamente.

Liu et al. (2016) nos seus estudos comparativos de remoção de chumbo por cinzas e em bloco de geopolímero e faujasita, determinaram uma menor capacidade máxima de adsorção para as cinzas em estudo.

No estudo de remoção seletiva dos metais tóxicos chumbo, cobre e cádmio de água residuária, utilizando alginato de sódio, os autores Wang et al. (2016) observaram que a

adsorção aconteceu rapidamente entre os metais e o alginato, sendo mais seletivo para o chumbo.

Asaoka et al. (2017) otimizaram a proporção de cinzas volantes de carvão e cimento de alto-forno para remoção de sulfeto de hidrogênio e encontraram uma melhor relação de 87% em peso, em termos de obtenção de uma elevada taxa de remoção.

Dessa forma, muitos estudos de adsorção de metais tóxicos com variados materiais vêm sendo realizados.

2.5.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto e é dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. O conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa entre as fases e reação química, podendo vários modelos cinéticos serem testados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. Estes tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos.

As aplicações práticas do processo de adsorção, no controle ambiental de meios aquosos, vêm sendo largamente estudadas. Segundo Rudzinski e Plazinski (2006), as cinéticas de adsorção dependem das interações entre adsorvente e adsorbato e das condições do sistema. A taxa na qual o adsorbato é removido pelo adsorvente é chamada de taxa de adsorção. Segundo Claudino (2003), a cinética depende das seguintes características:

- ✓ Características físico-químicas do adsorvente, como por exemplo, a estrutura dos poros e a granulometria;
- ✓ Características do adsorbato como, por exemplo, o peso molecular, a solubilidade, a carga iônica e a natureza do adsorbato;
- ✓ Características da solução, como, por exemplo, o pH, a temperatura e a concentração da solução.

É apresentado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente (AL-GHOUTI et al., 2009; DURAL et al., 2011; DENG, et al., 2011; WENG; LING e TZENG 2009). Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida, quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

2.5.3 Modelos Cinéticos

Para determinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química e transferência de massa na solução, vários modelos cinéticos lineares são utilizados para interpretar os dados experimentais.

2.5.3.1 Modelo de Pseudoprimeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem sugerida por Lagergren (1898) baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue (Equação 1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde K_1 - constante de velocidade; q_e e q_t - a quantidade de metal adsorvido por grama de cinzas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Após a integração da equação e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ obtém-se a Equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

O valor de k_1 pode ser determinado por meio do gráfico de $(q_e - q_t)$ versus

2.5.3.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 3 (MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde K_2 - constante de velocidade; q_e e q_t - a quantidade de metal adsorvido por grama de cinzas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Integrando, obtém-se a Equação 4:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

Linearizando a equação, tem-se a Equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos por meio do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1. O produto $k_2 q_e^2$ é chamado de taxa inicial de adsorção.

2.5.3.3 Difusão Intrapartícula

Segundo Weber e Morris (1963), a difusão intraparticular é o fator determinante da taxa e a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (Equação 6), sendo a constante de difusão intrapartícula (k_d) determinada pela equação Webber-Morris:

intrapartícula no macro, meso e microporo (estágio II) empregando a Equação 6. (SENGIL et al., 2009).

$$q_t = k_d t^{0,5} + C \quad (6)$$

Onde q_t é a quantidade do adsorbato adsorvida (mg g^{-1}), t (min) é o tempo de agitação e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

Da equação de Weber-Morris, os valores de k_d ($\text{mg.g min}^{-0,5}$) e C podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$, respectivamente. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (DIZGE et al., 2008).

2.5.4 *Isotermas de Adsorção*

Isoterma de adsorção pode ser definida como a relação de equilíbrio entre a concentração de um dado soluto na fase fluida e sua concentração na fase adsorvida, a uma determinada temperatura. A concentração dos gases é usualmente dada em porcentagem/fração molar ou como pressão total. Já nos líquidos, a concentração é frequentemente expressa em unidades de massa ou mol por unidade de volume ou, no caso de soluções bastante diluídas, em partes por milhão (g de soluto em 10^6 g de solução).

A concentração do adsorbato no sólido é dada como a relação massa/mol adsorvida por unidade de massa do adsorvente regenerado. Normalmente, a quantidade de material adsorvido por massa unitária de adsorvente aumenta com o aumento da concentração da fase fluida, embora não linearmente para a maior parte dos casos (RUTHVEN, 1984).

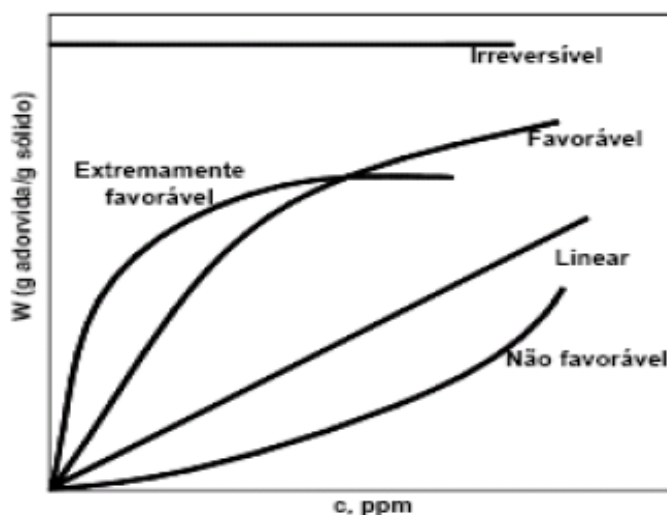
As isotermas de adsorção determinam os parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (K_{ads}) e a quantidade máxima de adsorbato que o material pode reter na sua superfície (q_{max}) (ADAMSON; GAST, 1997).

Na Figura 5, ilustram-se distintos tipos de isotermas característicos de processos específicos de adsorção. As isotermas convexas para o eixo das ordenadas e portanto, côncavas para baixo são denominadas favoráveis porque uma concentração adsorvida

relativamente alta nos sólidos pode ser obtida em baixas concentrações no fluido. Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção dita “irreversível” ou retangular, em que a quantidade adsorvida é praticamente constante e independente da concentração na fase fluida. Sistemas adsorvente/adsorbato com este tipo de isoterma costumam apresentar zonas de transferência de massa com tamanho constante em colunas suficientemente longas (KNAEBEL, 1999).

As isotermas côncavas para o eixo das ordenadas (e portanto, convexas para baixo) são denominadas desfavoráveis porque uma carga de adsorbato relativamente alta da fase fluida é requerida para obter-se uma a zonas de transferência de massa dispersivas no interior de colunas de adsorção.

Figura 2.5.4 - Isotermas de adsorção



Fonte: KNAEBEL (1999).

A principal variável obtida da construção das isotermas corresponde à adsorção, simbolizada pela letra Q , a qual expressa a quantidade de metal adsorvido por massa de cinzas. O cálculo da quantidade de massa adsorvido baseia-se em um balanço de massa do sistema, no qual a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução Equação (7) (COONEY, 1999).

$$Q = \frac{v (C_0 - C_{eq})}{M} \quad (7)$$

Sendo:

Q: Capacidade de adsorção (mg metal/g adsorvente)

C₀: Concentração inicial de metal do meio líquido (mg/g)

C_{eq}: Concentração de metal no meio líquido no equilíbrio (mg/g)

V: volume da solução do metal (L)

M: Massa de adsorvente (g)

Existem diferentes modelos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo. Dentre os modelos tem-se: Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey, Dubinin Radusckevich, entre outros.

2.5.4.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir propôs em 1918, a primeira teoria que relacionou a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás. Essa teoria, em princípio, só seria rigorosamente aplicada a sistemas envolvendo adsorção química em sólidos com superfície homogênea, já que pressupunha apenas a formação de uma monocamada do gás. Esse modelo considera que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional. Além disso, o modelo propõe que o adsorvente tem capacidade de adsorção finita para o adsorvato e que as moléculas adsorvidas não interferem na adsorção de sítios vizinhos. O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação (8).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

A equação 1 pode ser expressa na forma linear (Equação 8.1) que é a mais utilizada para verificar a aplicabilidade da teoria

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} k_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (8.1)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade de saturação da monocamada (mg/g); C_e é a concentração do adsorbato na solução (mg/L) e k_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L/mg).

O modelo de isoterma de Langmuir pode ser considerado como a base da maioria dos tratamentos teóricos do fenômeno de adsorção. A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos e essas falhas devem-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície.

No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

2.5.4.1.1 Fator de Separação R_L

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, k_L , definido pela Equação 9 que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a Tabela 2 (NAMASAVAYAN e SANGEETHA, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad (9)$$

Tabela 2.5.4.1.1- Fator de separação R_L e os tipos de isoterma

Fator de separação, R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Rutheven, 1984.

2.5.4.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica, aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade. O modelo sugere que a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A isoterma de Freundlich é apresentada pela Equação (10).

$$q_e = k_f C^{1/n} \quad (10)$$

Em que q_e é a massa de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg/g); k_f é a constante de Freundlich (L/mg); C é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L) e $1/n$ é uma constante de Freundlich (adimensional) usualmente maior do que 1.

Pode-se inferir duas observações sobre a equação da isoterma de Freundlich: Neste modelo não há requerimento quanto à aproximação da cobertura de um valor constante correspondente a uma monocamada completa. Adicionalmente, a forma da equação mostra que q pode continuar a aumentar sem limite com o aumento de C , o que implica que a equação de Freundlich pode falhar para altos valores de C . Esta equação, normalmente, correlaciona bem os dados experimentais para adsorventes heterogêneos em uma ampla faixa de concentração (COONEY, 1999; LEVAN et al., 1997; RUTHVEN, 1984).

2.5.4.3 *Isoterma de Toth*

O modelo de isoterma de Toth (TOTH, 1971), originário do estudo de equilíbrio gás-sólido, possui três parâmetros. Como o modelo da isoterma de Langmuir, este pode ser estendido para o caso de equilíbrio sólido-líquido. Esta isoterma é utilizada para avaliar dados de equilíbrio experimentais que são obtidos em adsorventes não homogêneos e é representado pela Equação (11).

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \frac{k_T C_e}{[1 + (k_T)^n C_e]^{1/n}} \quad (11)$$

Nesta equação, $q_{m\acute{a}x}$ e K_T têm o mesmo significado que na isoterma de Langmuir e n é o parâmetro de heterogeneidade ($0 < n < 1$). Quando $n = 1$, a isoterma de Toth torna-se idêntica a isoterma de Langmuir. Os parâmetros K_T e n permitem o ajuste independente da inclinação inicial e da curvatura da isoterma (GUIOCHON et al., 1994 e GRITTI et al., 2003).

2.5.4.4 *Isoterma de Redlich-Peterson*

É uma equação empírica de três parâmetros que pode ser utilizada para representar o equilíbrio de adsorção em uma larga faixa de concentração. A equação de Redlich-Peterson pode ser representada pela Equação (12).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_{RP} C_e}{1 + k_{RP} C_e^\beta} \quad (12)$$

Onde k_{RP} e β são os parâmetros de *Redlich-Peterson*. Quando $\beta = 1$ a equação se reduz a Langmuir; e quando $\beta = 0$ se reduz a lei de Henry (REDLICH; PETERSON, 1959). Esta equação se reduz a uma forma de Freundlich para altas concentrações.

2.5.4.5 *Isoterma de BET*

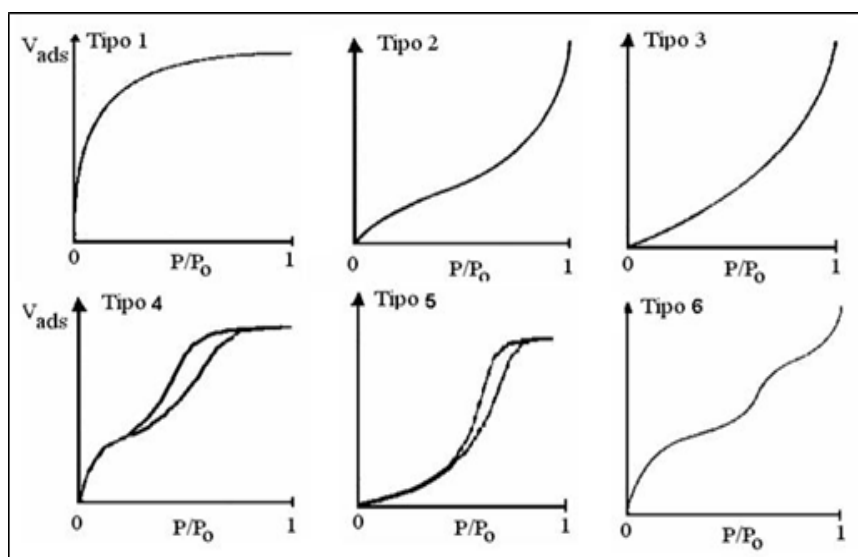
A teoria de Brunnaer, Emmett e Teller (BDDT, 1938) é uma extensão da teoria de Langmuir, permitindo uma adsorção maior, para formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria considera que as forças presentes na adsorção física são similares àquelas presentes na liquefação, ou seja, força de Van der Waals, e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente. A Equação de BET (13) pode ser representada por:

$$q_e = \frac{BC_e Q_{BET}}{C_s - C_e \left[1 + (B-1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (13)$$

Onde C_e é a concentração de saturação de um adsorbato (mol/L); B é uma constante relacionada à energia de interação com a superfície; Q_{BET} é a capacidade máxima de adsorção do adsorbato na formação de monocamada (mol/g).

As isotermas podem assumir o formato segundo a classificação BDDT (Figura 2.5.4.5). Cada uma das isotermas de adsorção relaciona-se com o tamanho e características dos poros dos adsorventes (YANG, 2003; ROUQUEROL *et al.*, 1999) e é possível obter informações como área específica e estrutura porosa do material (TEIXERA *et al.*, 2001).

Figura 2.5.4.5- Tipos de Isotermas de adsorção na Classificação BDDT



Fonte: (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

As isotermas do tipo I são as mais comuns nos casos de adsorção (Ruthven, 1984), inclusive na adsorção de íons em zeólita de cinzas de carvão mineral (FRANÇA *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2008; SUI *et al.*, 2008). Conforme Vieira (2009), as isotermas para sólidos microporosos (microporos < 2nm), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece

porque, com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. O tipo I é o mais comum nos casos de adsorção (RUTHVEN,1984), inclusive na adsorção de íons em zeólita de cinzas de carvão mineral (FRANÇA et al., 2008; Wu et al., 2008; SUI et al., 2008). Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros.

Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas, levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro. Ocasionalmente, se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular. A isoterma do tipo VI representa a adsorção ocorrendo camada a camada (multicamada), correspondendo a altura de cada degrau à capacidade máxima para cada camada. São próprias de adsorventes de superfície porosa não-uniforme.

3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO/GORDURA DE ESCUMA DE FOSSA SÉPTICA E DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE E CAIXA DETENTORA DE GORDURA.

3.1 Introdução

Biodiesel é um combustível renovável em uso no Brasil e também, em vários países, sendo a Alemanha o maior produtor deste combustível. Trata-se de um combustível líquido derivado de biomassa renovável, que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores de ignição por compressão, automotivos, transportes e estacionários (geradores de eletricidade, etc.). Um combustível alternativo aos de origem fóssil, além de ser competitivo economicamente, deve trazer vantagens do ponto de vista ambiental, há de ser abundante e tecnicamente apropriado ao uso (MEHER et al., 2006).

Quimicamente, o biodiesel é um éster alquílico de ácidos graxos, vulgarmente conhecido como éster metílico de ácido graxo que é produzido por esterificação e / ou transesterificação de várias fontes lipídicas na presença de uma base, ácido, enzima ou sólido e catalisador (SIDDIQI et al., 2011).

A matéria prima para a produção do biodiesel pode ser qualquer um dos óleos vegetais, como os óleos de soja, mamona, girassol, palma (dendê), algodão, milho, babaçu, amendoim, canola, gordura animal, óleos residuais e outras oleaginosas. No entanto, vegetal puro ou óleos de sementes são caros e constituem entre 70% e 85% do custo total de produção de biodiesel.

Estima-se que, no Brasil, 4 bilhões de litros de óleo de fritura sejam produzidos ao ano, sendo 2 bilhões descartados e o restante ingerido em frituras e produtos industrializados ou aderido aos recipientes de preparo (SABESP, 2009). No entanto, não existem na maior parte do país programas de coleta seletiva deste resíduo, sendo na maioria das vezes descartado inadequadamente nas pias, córregos, solo, com grande potencial de acarretar poluição ambiental.

Atualmente o Brasil dispõe de mais de sessenta usinas de produção de biodiesel espalhadas em todo o território nacional, autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás

Natural e Biocombustíveis (ANP), e que necessitam constantemente de matérias primas para fabricação do biodiesel, o que representa uma demanda real de matéria prima que pode tornar a produção de biodiesel rentável.

No Brasil, estudos de sustentabilidade da utilização de fontes alternativas para geração industrial de energia priorizam o uso de resíduos oleosos para a produção de biodiesel. Os resultados obtidos a partir de indicadores de natureza tecnológica, operacional, econômica, social e ambiental demonstraram um potencial de produção de até 460 milhões de litros de biodiesel, utilizando o aproveitamento dos óleos e graxas residuais provenientes do saneamento, levando em conta óleos usados, gorduras, escumas e graxas (OLIVEIRA, et al., 2014).

O lodo de esgoto é um subproduto inevitável do tratamento de águas residuais. Nos últimos anos, o custo da eliminação de lodo de esgoto tornou-se cada vez mais caro. Um estudo recente confirmou que os custos de tratamento de lodo são da ordem de 50% dos custos totais de tratamento de águas residuais. Estes custos podem variar de US \$ 350-1050 por Tonelada de lodo seco em plantas que utilizam incineração (BOCOCK et al., 1992).

A matéria graxa oriunda do processo de tratamento de água e esgoto doméstico, também pode ser empregada na produção de biodiesel, desde que passe por um processo de tratamento adequado para eliminar as impurezas contidas no mesmo, tais como: material sólido particulado, umidade e microrganismos, já que este tipo de resíduo é rico em glicerídeo semelhante aos encontrados em oleaginosas vegetais e animais.

O crescente aumento na geração de lodo de esgoto doméstico, nos últimos anos, em decorrência de investimentos no setor de saneamento, tornou-se também, um sério problema a ser enfrentado pelos profissionais do saneamento. Caso não seja disposto adequadamente, este material pode representar sérios problemas ambientais e de saúde pública. Portanto, procurar novas rotas de descarte e utilização para este resíduo se torna cada vez mais necessário e 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; PESSOA, 1995).

Dessa forma, o lodo de esgoto está ganhando força ao redor do mundo como matéria-prima lipídica para produção de biodiesel, por ser abundante e composto por significativas concentrações de lipídios que podem tornar a produção de biodiesel rentável. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi aproveitar o lodo de fossa séptica da ETE para extração de óleo e gordura para produção de biodiesel.

Biodiesel representa uma excelente alternativa ao diesel convencional, é renovável, biodegradável, menos tóxico e tem baixos perfis de emissão. Tem excelente lubricidade e poderia fornecer densidade de energia semelhante ao diesel. Ele pode ser usado diretamente sem qualquer modificação do motor e não requer nova estação de reabastecimento (OLKIEWICZA et al., 2012).

Diante do exposto, o objetivo do capítulo é desenvolver uma metodologia de coleta, extração e pré-tratamento do óleo/gordura de fossa séptica para produção de biodiesel e definir uma rota de produção (esterificação ou transesterificação) a partir das características do óleo/gordura da espuma e caixa de gordura.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Decanto digestor e Caixa de gordura

A seguir são descritas as metodologias utilizadas para coletar, armazenar, extrair e pré-tratar o óleo/gordura. Também serão descritos as determinações das propriedades físico-químicas de óleo/gordura extraídos das amostras coletadas.

3.2.2 Coleta e Armazenamento

As coletas das amostras de espuma e gordura foram realizadas em diferentes pontos, previamente selecionados tais como: decanto-digestor, da Estação de Tratamento de Esgoto, da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (DD_ETE_CAGECE), localizada no bairro Sumaré, caixa de gordura do Restaurante Universitário (CG_RU_UFC) e caixa de gordura da Cantina Tia Jô, no Centro de Tecnologia (CG_CTJ_CT_UFC), todos em Fortaleza-CE, com auxílio de um utensílio adaptado e composto de madeira e plástico para raspar a camada

superior de espuma. As amostras foram armazenadas em recipiente de plástico (balde) com tampa e encaminhados para o LABOSAN.

3.2.3 *Métodos de extração de material graxo de espuma e gordura*

Utilizou-se a extração a quente direto com autoclave vertical e reator de bancada, da marca MARCONI, modelo 502/1/FUN, acoplado a um termostatizador, modelo MA 159/BB (Figura 3.2.3). A extração de material graxo com autoclave consistiu em adicionar um sistema de solvente formado por água/glicerina e óleo residual de fritura 10% (v/m) à amostra de espuma e/ou gordura num béquer e submetê-lo ao aquecimento no autoclave, o tempo necessário até o equipamento atingir à pressão de trabalho de 1,50 kgf/cm³ e temperatura de 120° C. Adicionalmente deixou-se o equipamento em funcionamento por mais 15 minutos, tempo suficiente para assegurar que a espuma e gordura sejam dissolvidas e/ou liquefeitas por completo e garantir que os microrganismos presentes no mesmo sejam desnaturados. A amostra de espuma liquefeita e ainda quente foi filtrada com uma peneira de metal e transferida para o reator de bancada e submetida à agitação mecânica de 300 rpm, durante 30 minutos. O material graxo extraído foi retirado do reator e filtrado a vácuo utilizando um aparato formado pela bomba de vácuo (-500 mm Hg), papel de filtro, frasco kitassato, funil de Buchner e terra diatomácea (5% m/v).

Figura 3.2.3- Amostra de óleo/gordura após a extração com autoclave



Fonte: elaborada pelo autora, 2017.

3.2.4 Caracterização físico-química

As amostras de material graxo e biodiesel produzido foram caracterizadas de acordo com as normas e metodologias do Instituto Adolf Lutz (IAL), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM), American Oil Chemists Society (AOCS), Comité Européen de Normalization (CEN) e procedimentos da empresa de Tecnologia Bioenergética (TECBIO), com o objetivo de identificar o estado de pureza e/ou deterioração do material graxo e, assim, definir as condições reacionais e operacionais necessárias para as reações de esterificação e transesterificação, respectivamente. As mesmas análises foram utilizadas para determinar a qualidade do biodiesel produzido com o material graxo extraído da espuma e gordura dos dispositivos de tratamento de esgoto doméstico existentes nos estabelecimentos pesquisados.

3.2.4.1 Determinação da acidez

O índice de acidez é uma análise que diz o estado de conservação do óleo e corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez resumem-se em titular, com soluções de alcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios. Os óleos com elevada acidez são impróprios para o consumo humano e para sua utilização como combustível, uma vez que a acidez tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor ().

Para determinar o índice de acidez das amostras de óleo, inicialmente neutralizou-se o solvente (álcool etílico comercial) com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M, utilizando uma solução de fenolftaleína 1% em álcool. Foi pesada cerca de 1 g da amostra a ser analisada em um erlenmeyer de 250 mL em seguida adicionados 50 mL de etanol neutralizado e 2 ou 3 gotas de fenolftaleína. Por fim, as amostras foram tituladas com a solução de NaOH 0,1M, até que uma coloração levemente rósea a persistir por 30 segundos. Os resultados foram obtidos utilizando a Equação (14).

$$IA = \frac{V.M.f.56,11}{m} \quad (14)$$

onde : IA é o índice de acidez (mg KOH); V é o volume gasto de NaOH na titulação; f é o fator da solução de NaOH (sempre próximo de 1); M é a molaridade da solução de NaOH (mol/L); m é a massa da amostra utilizada (óleo ou gordura em g).

3.2.4.2 Determinação do Índice de Peróxido (IP)

É um método de caracterização que determina as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. Foram pesadas 5 g de amostra e adicionou-se 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e foi deixado em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Foram adicionados 30 mL de água destilada e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M com agitação constante. Continuou-se a titulação até que a cor amarelada tenha quase desaparecido. Por fim, adicionou-se 0,5 mL de solução indicadora de amido e continuou a titulação até completo desaparecimento da coloração rósea. Com os dados obtidos, calculou-se o índice de peróxido pela Equação (15).

$$IP = \frac{(V_1 - V_b). M.f. 1000}{m} \quad (15)$$

Onde: IP é o índice de peróxido em meq/1000g amostra; V_1 é o volume de tiosulfato de sódio 0,1 gasto na titulação; V_b é o volume de tiosulfato de sódio 0,1 gasto na titulação do branco; M é a molaridade da solução de tiosulfato de sódio; f é o fator de correção da solução de tiosulfato de sódio; m é a massa da amostra em g.

3.2.4.3 Determinação do Índice de Saponificação (I.S)

É o número de miligramas de KOH necessários para saponificar um grama de óleo. O método consiste em pesar entre 2 a 2,5 g da amostra e adicionar a esta quantidade pesada 25 mL de uma solução de KOH 0,5mol/L. Colocar sob refluxo e aquecimento por 30 minutos, garantindo que a amostra tenha sido saponificada. Em seguida, adicionar fenolftaleína e titular a quente com uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L até desaparecimento da cor rósea. Com os dados obtidos, calcula-se o I.S pela Equação (16).

$$IS = \frac{(V_b - V).M.f. 1000}{m} \quad (16)$$

Onde: IS é o índice de saponificação em mg KOH; Vb é o volume gasto na titulação do branco; V é o volume gasto na titulação da amostra; f fator da solução de HCl 0, 5 M., m é a massa em gramas da amostra.

3.2.4.4 Determinação da Densidade

A densidade absoluta ou massa específica a 20° C, mede a relação entre a massa de uma substância e volume que ela ocupa. foi determinada experimentalmente em laboratório, utilizando um densímetro digital DMA 4500 por imersão do densímetro no líquido cuja gravidade específica se deseja determinar, sendo a densidade lida diretamente da escala. A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades é expressa em quilograma por metro cúbico (kg/m³).

3.2.4.5 Determinação da Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades físicas dos combustíveis mais importante, visto que afeta a atomização do combustível na câmara de combustão, podendo provocar formação de depósitos. A viscosidade cinemática do óleo foi obtida experimentalmente em

laboratório, utilizando-se o aparelho viscosímetro manual da marca Petrotest, que mede o tempo que determinada quantidade de fluido leva para escoar através de um pequeno tubo (capilar) a uma temperatura constante. A viscosidade no sistema SI tem-se unidade de m^2/s mas, usualmente, é medida em centiStokes, cS.

3.2.4.6 *Determinação do teor de umidade*

Para determinação do teor de umidade pesou-se 5g de amostra no cadinho de porcela, em triplicata, e colocou-os numa estufa previamente aquecida a $103^{\circ}C$ por 1 hora (NBR- 8293/1983). Passado o tempo, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas para esfriar num dessecador até atingir temperatura ambiente. O procedimento foi repetido até o peso dos cadinhos se manter constante. Os resultados foram calculados utilizando a Equação (17).

$$\% = \frac{m_2}{m_1} * 100 \quad (17)$$

Onde: m_1 é a massa (g) inicial da amostra; m_2 é a massa (g) da amostra após dessecação.

3.2.4.7 *Determinação da Alcalinidade livre e Combinada*

As análises consistiram em pesar 2g de amostra e adicionar 25 mL de álcool etílico previamente neutralizado com solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M). Em seguida a amostra foi titulada com ácido clorídrico (HCl 0,1 M) até desaparecimento da cor rósea, obtendo o primeiro volume lido na bureta (V_1). A titulação é prosseguida após adicionar 3 gotas de indicador azul de bromofenol até a mudança de coloração azul para amarelo esverdeado, indicando o ponto de viragem e fim da reação (V_2). Os resultados de alcalinidade livre e a combinada foram calculadas utilizando as equações (18) e (19).

$$A_L = \frac{V_1 \cdot M \cdot f}{m} \quad (18)$$

$$A_c = \frac{(V_2 - V_1 - V_b) \cdot M \cdot f}{m} \quad (19)$$

Onde: A_L é a alcalinidade livre (Meq/g); A_c é a alcalinidade combinada (Meq/g); V_1 é o volume de HCl (mL) para; V_2 é o volume de HCl (mL); V_b é o volume gasto na titulação do branco (mL); f é o fator de correção do HCl e M é a molaridade do HCl.

3.2.4.8 *Análise de Estabilidade Oxidativa*

A análise de estabilidade oxidativa foi determinada utilizando-se a norma EN 14112. O equipamento utilizado foi o Rancimat, marca Metrohm, modelo 873. Foram pesadas aproximadamente 3 g de amostra, tanto do OGR quanto do biodiesel num tubo de ensaio específico e este foi colocado no bloco de aquecimento (110 °C) do equipamento previamente programado com fluxo de ar de 10 L/h para dentro de uma célula de medição abastecida com água destilada e deionizada. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade nas condições aceleradas de oxidação.

3.2.5 *Reação de esterificação e transesterificação*

A Tabela 3.2.5 apresenta as condições operacionais e reacionais utilizadas para produção de biodiesel de material graxo extraído dos dispositivos de tratamento de esgoto doméstico. Os valores de índice de acidez e umidade foram importantes para escolha da reação de esterificação e/ou transesterificação, pois a escolha do tipo de reação é diretamente influenciada por estes parâmetros. Foram utilizados cinco equipamentos distintos para realizar a reação de produção de biodiesel, sendo quatro equipamentos utilizados para estudo cinético: ultrassom, evaporador rotativo, shaker e chapa aquecedora.

Tabela 3.2.5 - Condições reacionais e operacionais para reação de esterificação e transesterificação.

Parâmetros	Rota reacional	
	Esterificação (H ₂ SO ₄)	Transesterificação (NaOH)
Razão volumétrica		
(MeOH:óleo) (v/v)	0,5:1 a 3:1	0,25
Catalisador (%)	1,0 a 3	0,5
Tempo (min)	30 a 180	60
Temperatura (° C)	60	60
Agitação (rpm)	300	300

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

3.2.6 Purificação de biodiesel com material sólido

A purificação do biodiesel bruto do material graxo produzido por reação de esterificação ácida e transesterificação alcalina foi realizada utilizando o processo de adsorção com material sólido natural à base do extrato de semente de moringa oleífera. O extrato da semente foi estudado pelo fato da região Nordeste ser um dos ambientes mais favoráveis para o seu plantio e por se destacar como coagulante e adsorvente natural em muitos trabalhos da literatura. Portanto, utilizou-se 2,5% (m/v) de extrato de moringa em relação ao volume do biodiesel bruto produzido para remover sabão, catalisador e glicerina livre remanescente da etapa de separação de fases depois das reações de esterificação ácida e transesterificação alcalina. As condições operacionais de purificação do biodiesel foram: tempo de 15 minutos, temperatura de 30° C e agitação de 300 rpm numa mesa agitadora (shaker).

A separação dos componentes da adsorção (biodiesel e material sólido) foi realizada por centrifugação nas condições de: rotação de 2000 rpm, tempo de 10 minutos e temperatura ambiente (30° C). A fração líquida (biodiesel) foi ainda filtrada a vácuo, conforme as condições utilizadas para o material graxo, com exceção de terra diatomácea.

3.2.7 Determinação da composição de ácidos graxos da Escuma e Caixa de Gordura por cromatografia gasosa.

3.2.7.1 Condições Cromatográficas

Os ésteres de ácidos graxos foram analisados em um cromatógrafo gasoso, com detector de ionização de chama (GC-FID), da marca Thermo, modelo Focus, nas condições otimizadas de operação para coluna Carbowax (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m); programação da temperatura da coluna: 50° C por 2 min, e rampa de 4° C/min até 220° C (15 min), temperatura do injetor de 250° C, temperatura do detector de 260° C, razão de divisão da amostra 1:10 e volume de amostra injetado 1 μ L. Os gases utilizados foram: ar sintético, nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂).

3.2.7.2. Preparação dos Padrões e Amostras

Foi utilizado uma mistura de 14 padrões de ácidos graxos da marca Supelco. Os padrões foram diluídos em 5mL de diclorometano, obtendo-se uma solução estoque de 10000mg/L e desta solução foram preparadas novas diluições nas concentrações de 7000 mg/L, 4000 mg/L, 2000 mg/L, 1000 mg/L e 400 mg/L. As curvas de calibração foram construídas e com estas foi possível determinar as concentrações dos analitos de interesse (etil/metil ésteres de ácidos graxos).

3.2.8 Fossa séptica

3.2.8.1 Coleta e preparação da amostra

O lodo de fossa foi coletado a partir dos caminhões limpa fossa que despejam todo esse resíduo nas ETE. As amostras foram armazenadas em recipiente de plástico (balde) com tampa e encaminhados para o LABOSAN.

As amostras de lodo foram congeladas, em seguida o líquido sobrenadante foi descartado e a amostra centrifugada a 3000 rpm. As amostras de lodo desidratadas foram espalhadas em bandejas e congeladas por três dias a -18°C . Posteriormente as amostras foram moídas, homogeneizadas e armazenadas no freezer.

3.2.8.2 *Transesterificação in situ*

O procedimento utilizado seguiu o mesmo de Mondala et al., (2009), com adaptação do sistema de reação. As amostras de lodo foram tratadas seguindo as condições reacionais do planejamento experimental como mostra a Tabela 3.2.8.2. Foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^5 (i.e., quatro fatores com dois níveis), incluindo oito pontos axiais e três repetições no ponto central para avaliação do erro puro, totalizando 35 ensaios, os quais foram realizados de forma aleatória. Dez gramas de lodo úmido e congelado foram pesadas para cada um dos 35 frascos e adicionados o volume determinado de metanol. Em seguida, 25 mL de hexano foram adicionados para melhorar a solubilidade lipídica na mistura reacional. A mistura lodo, metanol e hexano foi aquecida utilizando-se uma barra de agitação em banho de água quente, na chapa aquecedora, até a temperatura definida. Aos poucos foi adicionado a cada reação o volume determinado de catalisador (H_2SO_4). A perda de metanol e hexano devido à evaporação foi minimizada por meio de um condensador com água a 20°C .

Tabela 3.2.8.2- Condições reacionais e operacionais para reação de transesterificação in situ.

Parâmetros	Rota reacional
	Transesterificação in situ (H_2SO_4)
Razão volumétrica	
(MeOH:lodo) (m/m)	8:1 a 12:1
Catalisador (%)	1 a 5
Tempo (horas)	4 a 8
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50 a 60
Agitação (rpm)	400

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Após o tempo de reação, o conteúdo do balão foi transferido para um erlenmeyer de 125 mL. Então, 5mL de solução saturada de NaCl e 25 mL de Hexano foram adicionados e agitados vigorosamente por três minutos. A mistura foi centrifugada a 3000 rpm por três minutos e a fase superior foi separada e transferida para outro erlenmeyer. Esse procedimento de extração foi feito três vezes. Em seguida, foram adicionados 10 mL de bicarbonato de potássio (2%) ao volume total coletado da fase superior, sendo a fase aquosa separada da fase orgânica (biodiesel e hexano). A fase orgânica de interesse foi filtrada, utilizando sulfato de sódio anidro para remover algum resquício de água ainda presente. Finalmente o hexano foi separado utilizando um rotaevaporador. O biodiesel obtido foi pesado e armazenado para as análises cromatográficas.

3.2.8.3 Determinação da composição de ácidos graxos de lodo de fossa séptica por cromatografia gasosa.

3.2.8.3.1 Condições Cromatográficas

Os ésteres de ácidos graxos foram analisados em um cromatógrafo gasoso, com detector de ionização de chama (GC-FID), da marca Thermo, modelo Focus, nas condições otimizadas de operação para coluna Carbowax (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m); programação da temperatura da coluna: 80° C por 2 min, e rampa de 10° C/min até 300° C (5 min), temperatura do injetor de 250° C, temperatura do detector de 260° C, razão de divisão da amostra 1:10 e volume de amostra injetado 1 μ L. Os gases utilizados foram: ar sintético, nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂).

3.2.8.3.2 Preparação dos Padrões e Amostras

Foi utilizada uma mistura dos 14 padrões de ácidos graxos da marca Supelco para construção da curva de calibração. Os padrões foram diluídos em metanol, obtendo-se uma solução estoque de 10.000 mg/L. A partir da solução estoque foram preparadas soluções padrão, na faixa de concentração de 100-2000 mg/L (6 pontos), em meio metanol-água (v/v). A curva de calibração foi obtida por padronização interna. A concentração do padrão interno

(C13) nas soluções dos padrões e amostras foi de 1000 mg/L e a quantificação dos compostos nas amostras foi realizada por meio da equação da reta obtida por regressão linear. As amostras (com padrão interno) foram analisadas nas mesmas condições cromatográficas dos padrões. As soluções das amostras foram previamente filtradas e injetadas diretamente no cromatógrafo (CG-FID). A identificação dos picos foi feita por comparação do tempo de retenção.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

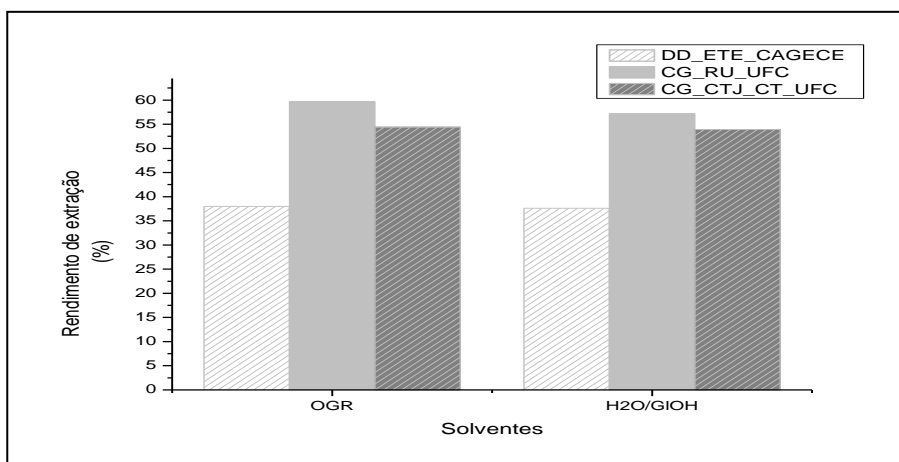
3.3.1 Coleta e rendimento de extração de material graxo

O procedimento de coleta adotado foi adequado na remoção da camada superficial da espuma e gordura nos dispositivos de tratamento de esgoto doméstico pesquisados. As amostras coletadas do decanto-digestor e caixa de gordura (espuma e gordura) apresentaram características de gordura e com cheiro forte desagradável de matéria orgânica em avançado estado de degradação e/ou em decomposição.

A extração a quente direto, com os dois solventes e/ou líquidos térmicos utilizados apresentaram resultados satisfatórios, pois houve a completa desnaturação da espuma e gordura produzindo o material graxo (óleo e gordura) com o rendimento de processo elevado. O alto rendimento do processo de extração já era esperado devido a matéria prima utilizada ser originária de residências familiares. Este fato pode ser explicado devido ao descarte inadequado de óleo e gordura residual de fritura nas pias das residências que utilizaram o óleo vegetal na preparação dos alimentos, e a liberação de gordura dos próprios os alimentos.

O rendimento da extração está ilustrado na Figura 3.3.1 e percebe-se que foram encontradas variações de rendimentos entre as amostras provenientes da mesma fonte (dispositivo de tratamento de esgoto) com a utilização de solvente e/ou líquido térmico distinto (óleo residual e/ou sistema de solvente água/glicerina bruta).

Figura 3.3.1- Rendimentos de material graxo extraído de diferentes fontes com solvente óleo residual de fritura e água/glicerina bruta.



nd – não determinado; DD_CAGECE_ETE – Decanto-Digestor, da Estação de Tratamento de Esgoto, da Companhia de Água e Esgoto do Ceará.; CG_RU_UFC – caixa de gordura do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Ceará; CG_CTJ_CT_UFC – caixa de gordura da Cantina Tia Jô, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A extração do material proveniente de DD_CAGECE_ETE apresentou menores rendimentos: $38,0 \pm 1,15\%$ com óleo e gordura residual e $37,6 \pm 1,78\%$ com água/glicerina bruta. Os maiores rendimentos foram encontrados com o material proveniente de CG_RU_UFC: $59,7 \pm 0,73\%$ com óleo e gordura residual e $57,2 \pm 1,07\%$ com água/glicerina bruta.

Entre as amostras coletadas e extraídas proveniente dos três dispositivos de diferentes estabelecimentos (DD_CAGECE_ETE, CG_RU_UFC e CG_CTJ_CT_UFC), ainda na Figura 3.3.1 observa-se que os maiores rendimentos de extração foram encontrados com a utilização do óleo residual como agente térmico e/ou solvente, e isso pode ser atribuído ao fato de não ser necessário separar a matéria graxa extraída e o óleo residual utilizado para dissolver a amostra de espuma e gordura.

Estudos realizados por Siddiquee e Rohani (2011), com lodo primário e secundário, utilizando o metanol e hexano como solventes na extração do material graxo encontraram rendimentos de lipídios de 14,46 % e 10,04 %, respectivamente. Os rendimentos de biodiesel encontrados na presente pesquisa foram superiores aos encontrados na literatura

porque a gordura e a espuma foram utilizadas diretamente como fonte de gordura, já nos trabalhos citados a gordura foi extraída do lodo de esgoto que tem menor teor de lipídios.

Enquanto que Boocock *et.al.* (1992), trabalhando com a extração de amostras de lodo primário e secundário, obtiveram 18% de lipídios. Por outro lado, Shen e Zhang (2004) investigaram a pirólise do lodo secundário, em condições inertes e obtiveram rendimento máximo em peso de óleo de 30% a temperatura de 525° C.

Os resultados de trabalhos de outros pesquisadores corroboram com os obtidos nesta pesquisa, pois confirmam a presença de óleo e gorduras no esgoto doméstico, demonstrando, desta forma, a possibilidade de utilização deste resíduo para finalidade de extração de material graxo utilizado na produção de biodiesel.

3.3.2 Características físico-químicas do material graxo extraído do decanto-digestor e caixa de gordura.

A Tabela 3.3.2 apresenta as características físico-químicas das amostras dos materiais graxos extraídos do decanto-digestor e caixa de gordura com o solvente óleo residual. Percebe-se que o índice de acidez dos materiais graxos extraídos provenientes de diferentes dispositivos de tratamento de esgoto apresentaram valores bastante elevados de acidez se comparado com a maioria de gordura de origem animal, por exemplo, vísceras de tilápia ($3,25 \pm 0,20$) mg KOH/g extraída com a mesma técnica (DIAS, 2009).

Tabela 3.3.2- Características físico-químicas dos materiais graxos obtidos de espuma e gordura extraído com o solvente óleo residual.

Parâmetros	Unidades	Dispositivo de tratamento de esgoto e estabelecimento		
		DD_CAGECE_ETE	CG_RU_UFC	CG_CTJ_CT_UFC
Índice de Acidez	mg KOH/g	126,5±0,0	156,5±0,0	61,7±00
Índice de Peróxido	meq/kg	37,6±0,57	23,3±0,32	54,9±0,21
Índice de Saponificação	mg KOH/g	173,3±0,5	187,1±0,4	162,0±0,51
Densidade à 20° C	Kg/m ³	Nd	Nd	nd
Viscosidade cinemática 40° C	mm ² /s	35,5±0,53	37,7±0,02	37,0 ± 0,11
Umidade	mg/L	367,6±7,02	432,2±2,11	354,7±3,19
Estabilidade oxidativa	H	1,87±0,04	1,32±0,0	2,51±0,71

nd – não determinado; DD_CAGECE_ETE – Decanto-Digestor, da Estação de Tratamento de Esgoto, da Companhia de Água e Esgoto do Ceará.; CG_RU_UFC – caixa de gordura do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Ceará; CG_CTJ_CT_UFC – caixa de gordura da Cantina Tia Jô, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará.

O alto valor de acidez demonstra o estado de conservação e/ou degradação de tri, di e monoglicerídeos, liberando ácidos graxos livres. Possivelmente devido às condições ambientais de disposição (calor, umidade e microrganismos) deste resíduo nos dispositivos de tratamento de esgoto, tempo de disposição que o óleo e gordura virgem foram submetidos nas residências geradoras no entorno da ETE e também devido degradação causada pelas condições de extração utilizadas para obtenção do óleo e gordura. A alta acidez do material graxo obtido permitiu definir as condições reacionais de esterificação para produção de biodiesel, com o objetivo de transformar os ácidos graxos livres presentes no material graxo em biodiesel antes de utilizar a reação de transesterificação alcalina.

Estudos realizados por Siddiquee e Rohani (2011), com lodo primário e secundário utilizando os solventes metanol e hexano para extração de óleo e gordura, encontraram índice de ácidos graxos de aproximadamente 105, 91 e 61,5 mg KOH/g respectivamente. Wust (2004), pesquisando a viabilidade de utilização de resíduos gordurosos provenientes de caixas de gordura de um Shopping Center, obteve matéria graxa com acidez de 152 e 176 mg KOH/g. Oliveira (2012), estudando a utilização de resíduos oleosos do saneamento ambiental obteve material graxo com acidez variando de 4,9 a 168,2 mg KOH/g. Os resultados

apresentados pelos pesquisadores citados corroboram com os encontrados nesta pesquisa quanto ao índice de acidez das matérias graxas extraídos.

Comparando os resultados de qualidade da matéria graxa extraída de diferentes dispositivos de tratamento de esgoto e estabelecimentos geradores percebe-se que a matéria graxa da CG_RU_UFC apresenta maior valor de índice de acidez em relação aos valores encontrados para os demais dispositivos (DD_CAGECE_ETE e CG_CTJ_CT_UFC). O alto valor de índice de acidez era esperado, já que o material de origem é proveniente de esgoto doméstico e pode ter sofrido a degradação devido às condições ambientais e além das condições de processamento dos alimentos nos estabelecimentos de origem do resíduo. Também a alta acidez da matéria graxa pode ser explicada devido ao método de extração a quente direto e ao tratamento submetido ao material graxo conforme descrito acima.

Estudos realizados por Siddiquee e Rohani (2011), com lodo primário e secundário utilizando os solventes metanol e hexano para extração de óleo e gordura, encontraram índice de ácidos graxos de aproximadamente 105, 91 e 61,5 mg KOH/g respectivamente. Wust (2004), pesquisando a viabilidade de utilização de resíduos gordurosos proveniente de caixas de gordura de um Shopping Center obteve matéria graxa com acidez de 152 e 176 mg KOH/g.

Oliveira (2012) estudando a utilização de resíduos oleosos do saneamento ambiental, obteve material graxo com acidez variando de 4,9 a 168,2 mg KOH/g. Os resultados apresentados pelos pesquisadores citados corroboram com os encontrados nesta pesquisa quanto ao índice de acidez das matérias graxas extraídos.

Comparando os resultados de qualidade da matéria graxa extraída de diferentes dispositivos de tratamento de esgoto e estabelecimentos geradores, percebe-se que a matéria graxa da CG_RU_UFC apresenta maior valor de índice de acidez em relação aos valores encontrados para os demais dispositivos (DD_CAGECE_ETE e CG_CTJ_CT_UFC). O alto valor de índice de acidez era esperado, já que o material de origem é proveniente de esgoto doméstico e pode ter sofrido a degradação devido às condições ambientais, além das condições de processamento dos alimentos nos estabelecimentos de origem do resíduo. Também a alta acidez da matéria graxa pode ser explicada devido ao método de extração a quente direto e ao tratamento submetido ao material graxo, conforme descrito acima.

3.3.3 Reação de esterificação e transesterificação do material graxo de decanto-digestor e caixa de gordura.

A Tabela 3.3.3 apresenta os resultados da conversão da fase éster do material graxo da caixa de gordura (CG), do restaurante universitário (RU), da Universidade Federal do Ceará (UFC), processado em quatro equipamentos distintos e em várias condições reacionais e operacionais, após a reação de esterificação. Percebe-se que as condições experimentais produziram resultados satisfatórios, isto é, houve uma redução significativa do índice de acidez inicial do material graxo, de 156,5 mg KOH/g para valores de acidez abaixo de 3,0 mg KOH/g, conforme representado nas Figuras 3.3.3, 3.3.3.1 e 3.3.3.2.

Tabela 3.3.3- Conversão da fase éster do material graxo da caixa de gordura do RU da UFC processado em quatro equipamentos diferentes.

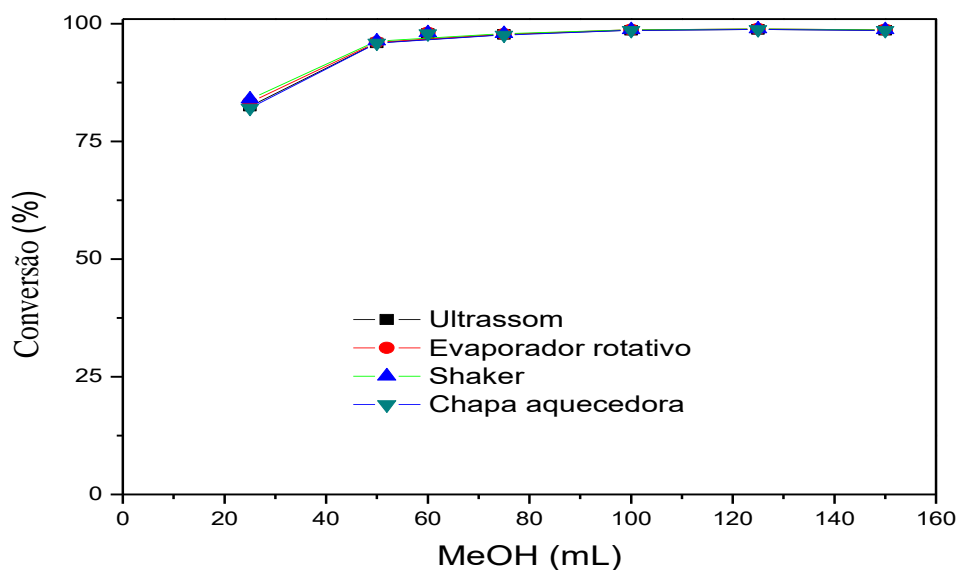
Ensaio	Parâmetro	Valor	Equipamento			
			Ultrassom	Evaporador rotativo	Shaker	Chapa aquecedora
			Conversão (%)			
1		25	82,5	83,3	84,0	82,1
2		50	95,9	96,1	96,3	95,9
3	MeOH (mL)	75	97,7	97,8	97,9	97,6
4		100	98,6	98,7	98,7	98,6
5		125	98,8	98,9	98,9	98,8
6		150	98,6	98,7	98,7	98,6
7		30	96,5	96,6	96,8	96,4
8		60	97,9	98,1	98,1	97,9
9	Tempo (min.)	90	98,2	98,3	98,4	98,2
10		120	98,5	98,3	98,4	98,2
11		150	97,7	98,0	97,7	97,9
12		1,0	95,8	96,0	96,2	95,7
13		1,5	98,1	98,2	98,3	98,1
14	Catalisador (%)	2,0	98,3	98,3	98,4	98,0
15		2,5	97,4	97,6	97,7	97,9
16		3,0	97,5	97,9	96,9	97,7

nd – não determinado; DD_CAGECE_ETE – Decanto-Digestor, da Estação de Tratamento de Esgoto, da Companhia de Água e Esgoto do Ceará.; CG_RU_UFC – caixa de gordura do Restaurante Universitário da

Universidade Federal do Ceará; CG_CTJ_CT_UFC – caixa de gordura da Cantina Tia Jô, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará.

A Figura 3.3.3 apresenta a conversão do material graxo em biodiesel com variação do volume de metanol utilizando o material graxo de CG_RU_UFC. Os demais parâmetros: temperatura (60°C), catalisador (2,0% v/v), tempo (60 min.) e agitação (300 rpm) foram mantidos constantes para todos os equipamentos. O volume inicial do material graxo (50 mL) também foi mantido constante para todas as condições reacionais. Observa-se que a máxima conversão (acima de 98,5%) foi encontrada com o dobro da razão volumétrica MeOH:óleo com diversos equipamentos utilizados para processar a reação de esterificação. A conversão mínima (82,1%) encontrada foi com a razão volumétrica MeOH:óleo de 0,5 com o evaporador rotativo.

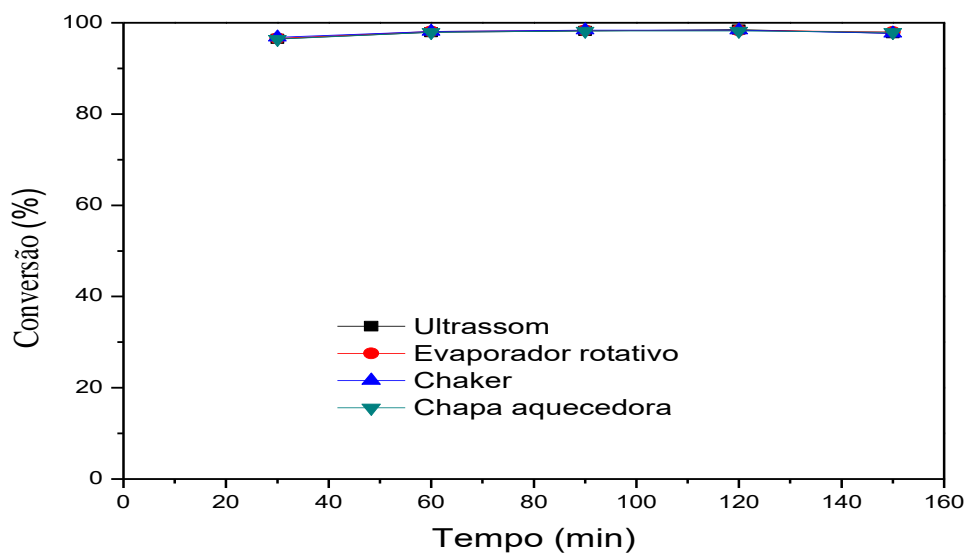
Figura 3.3.3- Resultado de conversão vs quantidade de metanol na reação de esterificação com diversos equipamentos utilizando material graxo do DD_ETE_CAGECE para n=2.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A Figura 3.3.3.1 mostra os resultados da conversão da reação de esterificação com variação do tempo de reação e sendo mantidos constantes a temperatura em 60° C, o volume de 100 mL de metanol, a quantidade de catalisador em 2,0% e agitação em 300 rpm.

Figura 3.3.3.1- Gráfico de conversão vs tempo de reação de esterificação com diversos equipamentos utilizando material graxo do DD_ETE_CAGECE.

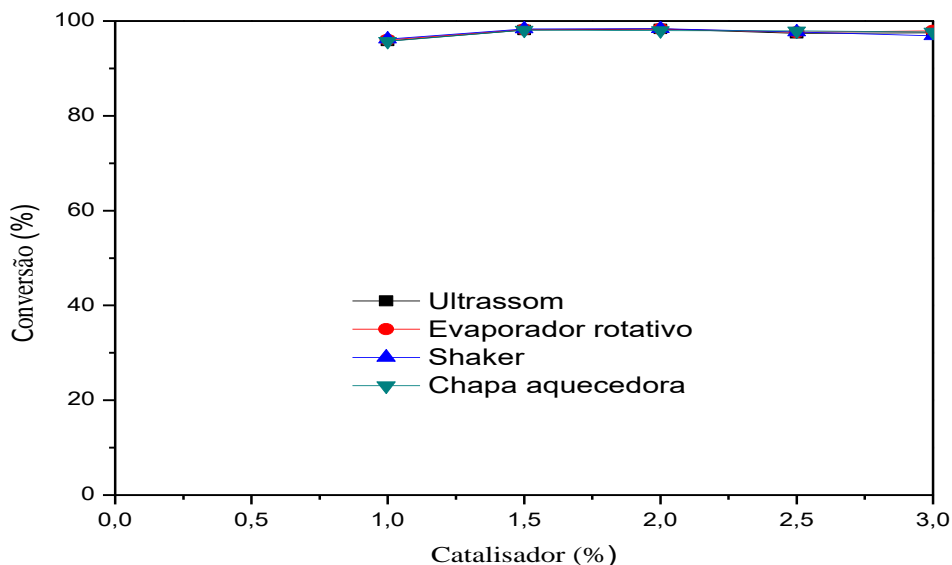


Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Observa-se que a partir de 60 minutos foi atingida a máxima conversão em 98%, utilizando todos os equipamentos acima citados. Ainda na Figura 3.3.3.1 percebe-se que com o tempo mínimo reacional de 30 minutos atingiu-se conversão de mais de 96% em todos os equipamentos.

A Figura 3.3.3.2 apresenta a conversão de material graxo em biodiesel com variação da quantidade de catalisador e mantendo constantes as variáveis tempo (60 minutos), volume de MeOH (10/0 mL), agitação em 300 rpm e temperatura em 60° C. Percebe-se que praticamente as quantidades de catalisador (1,5 e 2,0%) converteram igualmente o material graxo em biodiesel, utilizando todos os equipamentos estudados.

Figura 3.3.3.2- Conversão de material graxo em biodiesel com variação da quantidade de catalisador, mantendo constante tempo (60 min), MeOH (100 mL), agitação (300 rpm) e temperatura (60° C).



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Com 2,5% de catalisador ácido (ácido sulfúrico) percebe-se que teve um decréscimo de conversão praticamente para todos os equipamentos utilizados para processar a reação de esterificação.

3.3.4 Resultados da reação de transesterificação

A Tabela 3.3.4 apresenta as características físico-químicas das amostras de biodiesel finais com as amostras de materiais graxos do decanto-digestor e caixa de gordura, provenientes de estabelecimentos distintos. As amostras foram caracterizadas antes e depois de terem sido submetidas ao processo de purificação a seco com adsorvente sólido à base do extrato de semente da moringa, com a finalidade de observar e comparar a eficiência da remoção dos contaminantes (sabão, catalisador e glicerina livre) remanescente da reação de transesterificação alcalina e certificar se os mesmos atendem às especificações exigidas pelo

órgão regulador de qualidade do biodiesel, que é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Tabela 3.3.4- Caracterização do biodiesel do material graxo de dispositivo de tratamento de esgoto doméstico.

Características	Unidade	Dispositivos de tratamento de esgoto		
		DD_ETE_CAGECE	CG_RU_UFC	CG_CTJ_CT_UFC
Índice de acidez	mg KOH/g	0,29	0,32	0,27
Massa específica 20° C	kg/m ³	872,9	881,1	885,8
Viscosidade a 40° C	mm ² /s	5,31	5,47	5,17
Umidade	% (m/m)	0,046	0,0398	0,0303
Estabilidade oxidativa	h	0,848	0,918	2,17
Alcalinidade livre de Na	% (m/m)	0	0	0
Alcalinidade combinada Na	% (m/m)	0	0	0
Glicerina livre	% (m/m)	0,018	0,005	0
Glicerina total	% (m/m)	0,21	0,21	0,28

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Enfim, os parâmetros de qualidade do biodiesel produzidos e tratados com o adsorvente farelo de moringa apresentaram características físico-químicas adequadas para motores ciclo diesel, com exceção da estabilidade oxidativa. A baixa estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel (Tabela 3.3.4) é um indicativo do estado de degradação do material graxo extraído da espuma e gordura de dispositivos de tratamento de esgoto doméstico utilizados na produção de biodiesel. Vale a pena ressaltar que este parâmetro só é relevante em situação que requer o armazenamento do biodiesel por longos períodos.

Estudos realizados por Dias (2009), com diferentes matérias primas (gordura de vísceras de tilápia, frango, óleo e gordura residual) apresentaram resultados similares aos encontrados nesta pesquisa, o que demonstra que pode ser utilizado qualquer tipo de óleo de gordura animal e vegetal para produção de biodiesel.

Pode-se observar que a massa específica e a viscosidade encontradas concordaram bem com as especificações para biodiesel segundo a UE (EN14214). Os valores de densidade e viscosidades exigidos está entre 860-900 kg/m³ e 3,5-5,0 mm²/s, respectivamente. A

viscosidade também concordou bem com a especificação para biodiesel segundo a ASTM D6751 (1,6-9,0).

Hardik et al. (2015) nos estudos de transesterificação in-situ de conversão de micelio de *Aspergillus Candido* seco, cultivado em soro de soro para produção de biodiesel, resultados semelhantes de densidade e viscosidade cinemática foram encontrados.

3.3.5 Composição de ácidos graxos dos materiais graxos de caixa de gordura e decantodigestor

A Tabela 3.3.5 mostra os ácidos graxos e teor que compõem as gorduras provenientes dos dispositivos de tratamento de esgoto domésticos de diferentes estabelecimentos. Percebe-se que as médias dos ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados são de (21,5; 28,6 e 31,4%), (39,0; 36,0 e 32,9%) e (37,1; 32,8 e 32,9%), respectivamente, para os dispositivos DD_ETE_CAGECE, CG_RU_UFC e CG_CTJ_CT_UFC, respectivamente.

Os ácidos graxos que compõem os materiais graxos são compostos majoritariamente por ácidos graxos insaturados (39,0% de C18:1 e 37,1% de C18:2). Comparando os percentuais dos principais ácidos graxos dos materiais graxos de diferentes estabelecimentos e dispositivos de tratamento de esgoto, observa-se que o ácido linoléico (C18:2) e ácido oléico (18:1) aparecem em maiores quantidades (36,5%) e (35,7%) respectivamente na matéria graxa do dispositivo DD_ETE_CAGECE. Para o dispositivo CG_RU_UFC os ácidos majoritários são ácido oléico (C18:1) e ácido linoléico (C18:2), só que em quantidades menores que os encontrados para o dispositivo DD_ETE_CAGECE (32,6 e 29,1%, respectivamente), seguido do ácido palmítico.

Tabela 3.3.5- Composição em ácido graxo de biodiesel de matéria graxa de dispositivos de tratamento de esgoto doméstico

Ácidos graxos	Nomenclatura	Porcentagem		
		DD_CAGECE_ETE	CG_RU_UFC	CG_CTJ_CT_UFC
C8:0	Caprílico	Nd	0,03	0,05
C10:0	Cáprico	0,13	0,04	nd
C12:0	Láurico	0,03	0,19	0,08
C14:0	Mirístico	0,52	0,99	3,19
C14:1	Miristoléico	0,09	0,19	0,33
C16:0	Palmítico	14,5	17,3	15,2
C16:1	palmitoléico	2,87	2,3	2,01
C18:0	esteárico	5,79	8,33	11,6
C18:1	oléico	35,7	32,6	30,4
C18:2	linoléico	36,5	29,1	31,1
C18:3	linolênico	0,12	2,35	0,83
C20:0	araquídico	0,22	1,25	0,86
C20:1	eicosenóico	0,38	0,41	0,49
C20:2	Eicosadienóico	0,12	0,79	0,19
C20:3	Eicosatrienóico	0,1	0,18	0,09
C20:4	Araquidônico	Nd	0,17	0,13
C20:5	Eicosapentaenoico	0,08	0,05	0,14
C22:0	behênico	0,22	0,26	0,28
C22:1	erúico	Nd	0,23	0,3
C22:2	Docosadienóico	0,13	0,12	0,37
C24:0	lignocérico	0,07	0,2	0,18
C24:1	Tetracosenóico	Nd	0,29	0,33
Total ácido graxo saturado		21,48	28,56	31,39
Total ácido graxo monoinsaturado		39,04	36,02	33,86
Total ácido graxo Poli-insaturado		37,05	32,76	32,85

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

3.3.6 *Planejamento de experimentos*

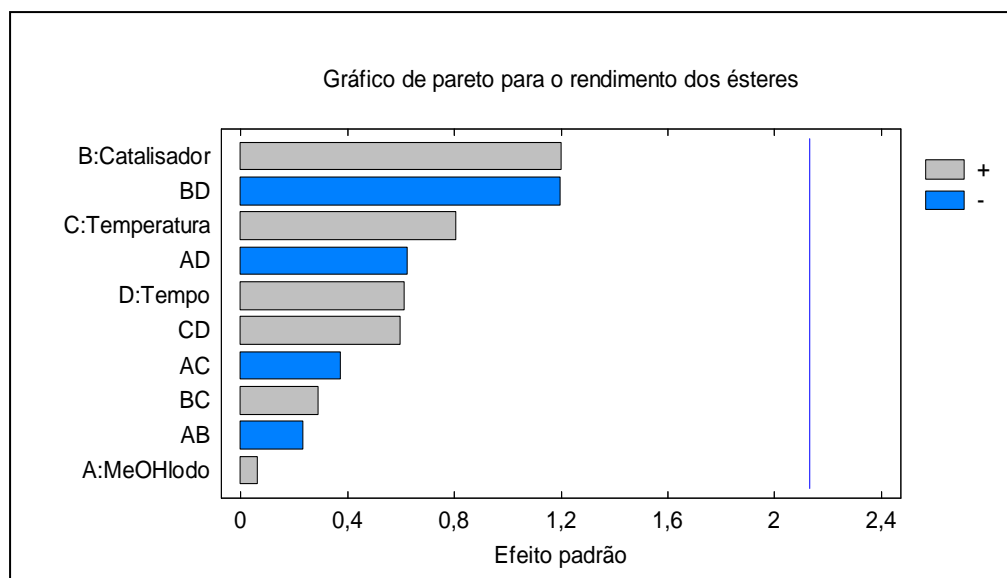
3.3.6.1 *Processo de Transesterificação in situ para produção de biodiesel*

Este processo utilizou o produto de reação catalisada por ácido. Os testes foram realizados em diferentes condições de razão molar, quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação, como foi descrito na sessão 3.2.7.2.

Observou-se pelo diagrama de pareto (Figura 3.3.6.1) que não houve interação positiva ou negativa entre as variáveis testadas, mas o mesmo gráfico mostrou o grau com que cada variável influenciou o sistema. O catalisador teve uma maior efetividade sobre a reação, em seguida a temperatura e o tempo de reação. Ou seja, mesmo que o efeito da interação entre as variáveis não tenha influenciado o sistema, como mostra a análise de variância ($p > 0,05$), o aumento de cada variável influenciou positivamente o desempenho da reação, sendo confirmado pelo gráfico do efeito das variáveis sobre o rendimento dos ésteres (Figura 3.3.6.1).

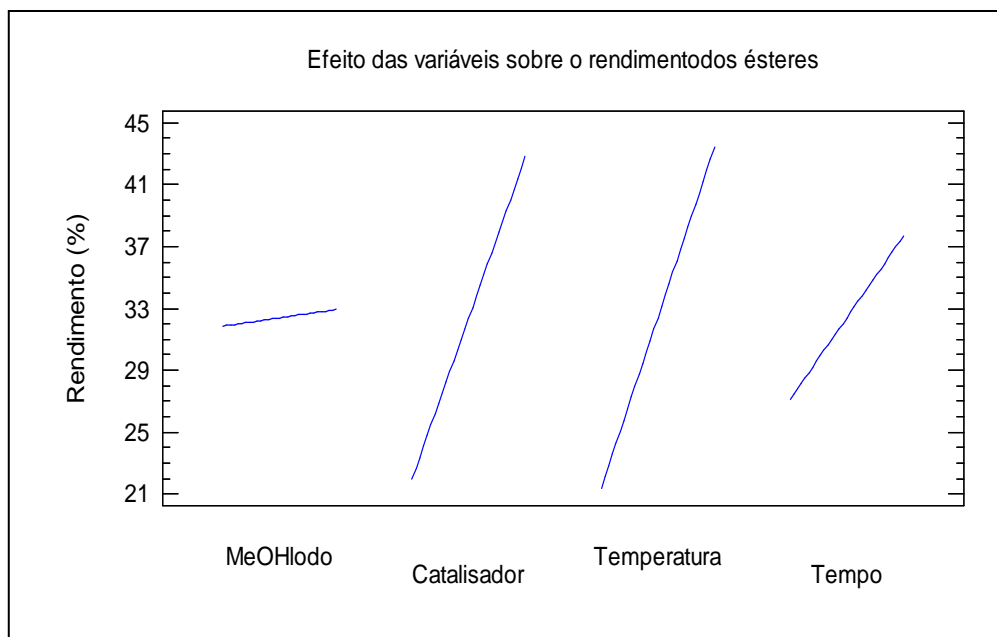
O gráfico de superfície de resposta (Figura 3.3.6.1.1), também, confirmou que não teve interação entre os fatores estudados, mas que a quantidade de catalisador teve maior influência positiva sobre a resposta. Então, optou-se por manter a quantidade de catalisador em 5%, mais significativo, e a relação molar em 8:1, menos significativo. Os resultados apresentados revelaram que para qualquer que sejam as condições testadas de temperatura e tempo a resposta será sempre a mesma. Por isso, foi utilizada a temperatura de 60° C e o tempo de 8 horas, baseado nas condições ótimas dadas no planejamento experimental e nas revisões de literatura, em que a maior temperatura e o maior tempo de reação contribuem para maior rendimento dos ésteres metílicos.

Figura 3.3.6.1- Gráfico de pareto para o rendimento dos ésteres.



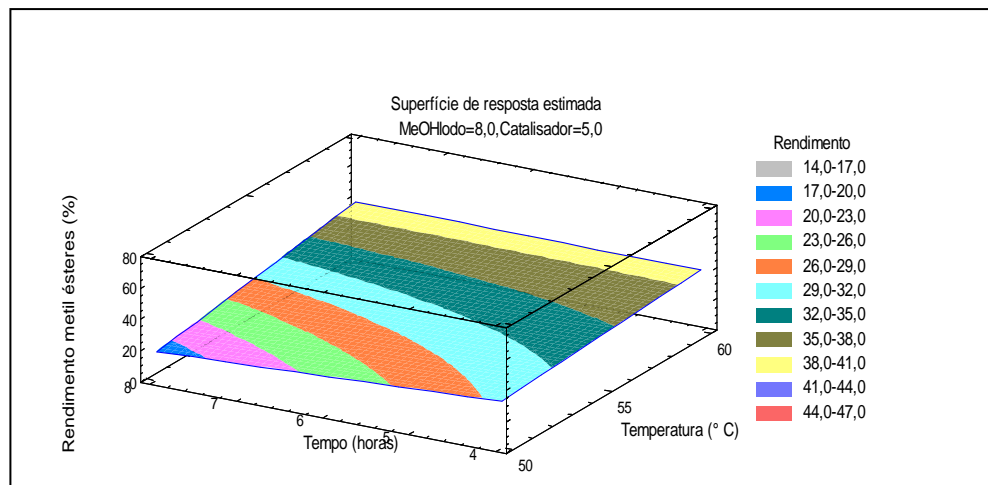
Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 3.3.6.1.1- Gráfico do efeito das variáveis sobre o rendimento dos ésteres.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 3.3.6.1.2- Gráfico de superfície de resposta dos ésteres.



Fo

A Figura 3.3.6.1.3 apresenta os resultados das reações de transesterificação *in situ* em etapa de decantação para separação das fases éster, aquosa e orgânica (lodo). Nas alíneas a e b percebe-se a separação da fase superior (éster + hexano) e inferior (aquosa + lodo). A alínea c representa a amostra de biodiesel pronta para análise cromatográfica após a recuperação do hexano excedente em rotaevaporador e purificação numa coluna de sílica.

Figura 3.3.6.1.3- Decantação da mistura reacional após as reações de transesterificação *in situ*.

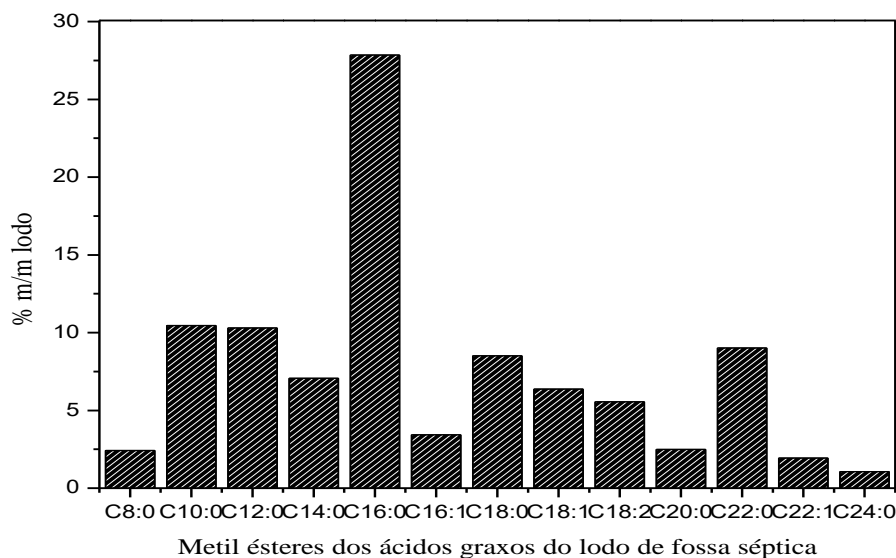


Fonte: Elaborado pela autora (2017).

3.3.7 Análise dos ésteres metílicos do biodiesel produzido pelo lodo de fossa séptica

A composição de ésteres metílicos de ácidos graxos do lodo foi encontrada a partir dos resultados das análises cromatográficas das amostras de biodiesel produzido a partir da transesterificação *in situ*. Conforme ilustrado na Figura 3.3.7, percebe-se que as análises das amostras de biodiesel indicam a ocorrência de quantidades significativas de ésteres metílicos de ácido cáprico (C10:0), ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1), ácido linoléico (C18:2) e ácido eicosenóico (20:1). Observa-se que os ésteres metílicos de ácidos graxos que compõem o lodo é majoritário o ácido palmítico (C16:0).

Figura 3.3.7- Composição dos metil ésteres obtidos do lodo de fossa séptica.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Comparando esses resultados com os de lodo primário, secundário e misturas de lodo do trabalho de Olkiewicz et. al. (2012), observa-se que não são encontrados o ácido cáprico (C10:0), o ácido láurico (C12:0) e o ácido eicosenóico (C20:1). Já o percentual mássico de ácido palmítico (C16:0) foi similar ao dos referidos autores, concordando bem com os encontrados por Mondala et al., (2009); Dufreche et al., (2007). Esses últimos reportam em suas pesquisas que os lodos de esgoto contêm, principalmente, ésteres metílicos

de ácido palmítico, palmitoléico, esteárico, oléico e linoleico, que são similares à composição do biodiesel de óleo vegetal.

Ehimen e Carrington (2010) estudaram o processo de transesterificação in-situ de microalgas e encontraram o ácido oleico como majoritário na composição do biodiesel.

Qi et al. (2016) encontraram nos dois tipos de amostras de biodiesel de lodos uma quantidade significativa de ésteres metílicos, particularmente ácido palmítico (C16: 0), ácido palmitoleico (C16: 1), ácido esteárico (C18: 0) e ácido oleico (C18: 1), que representaram 71% e 68% das amostras de lodo.

Yi et al., (2016) estudaram o processo de transesterificação in-situ de lodo primário, secundário e espuma de lodo encontraram os ésteres metílicos na seguinte ordem: C16: 0 > C18: 1 > C18: 0 > C18: 2 > C16: 1 > C14:0, predominando o ácido palmítico como principal ácido graxo nas amostras de biodiesel.

Melero et al. (2015) encontraram que ambos os lipídios extraídos do lodo primário e secundário contêm principalmente ácido palmítico (C16: 0), ácido esteárico (C18: 0) e ácido oleico (C18: 1), mas existe uma maior quantidade de ácidos graxos insaturados nos lodos secundários do que no primário, que são ácido linoléico (C18:2) (10% molar), ácido linolênico (C18:3) (7% molar), ácido eicosaenóico (C20:1) (7% molar) e ácido eicosapentaenóico (C20: 5) (7% molar). Em consequência, o biodiesel produzido a partir de lodos secundários de esgoto terá melhores propriedades. A Tabela 3.3.7 faz a comparação dos ésteres metílicos de diferentes amostras de biodiesel.

Tabela 3.3.7-Comparação dos ácidos graxos do lodo de fossa séptica com outros tipos de lodo.

	C14:0	C16:0	C 16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C24:0	N.I
Lodo de esgoto secundário (MONDALLA et al. 2009)	4,0	40,0	25,0	12,0	15,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-
Óleo de flores (SÁNCHEZ et al. 2012)	-	8,7	-	4,8	36	50,6	-	-	-	-	-	-
Óleo de microalgas (SÁNCHEZ et al. 2012)	13,5	14	-	2,6	41,3	8,8	4,0	15,8	-	-	-	-
Óleo de COZINHA (SRILATHA et al., 2012)	0,11	7,64	0,07	8,7	18,3	62,10	1,7	0,33	0,91	-	0,07	-
Lodo primário (OLKIEWICZ et al. 2012)	5,0	45,0	1,0	10,0	25,0	5,0	-	-	-	-	5,0	4,0
Lodo secundário (OLKIEWICZ et al. 2012)	5,0	25,0	11,0	18,0	20,0	5,0	-	-	-	-	5,0	12,0
Óleo de microalgas (EHIMEN et al. 2010)	4,37	0,44	19,94	12,22	61,81	1,22	-	-	-	-	-	-
Óleo de grãos de café (PARK et al. 2016)	0,2	35,4	6,72	9,22	41,88	2,37	-	-	0,6	-	-	-
Lodo de esgoto QI et al. 2010	10,0	5,0	45,0	5,0	12,0	10,0	1,0	-	-	1,0	1,0	5,0
Lodo de primário de esgoto (YI et al. 2016)	5,0	45,0	5,0	12,0	22,5	5,0	-	-	-	-	-	-
Lodo de esgoto (MELERO et al. 2015)	4,0	55,0	-	18,0	16,0	2,0	-	1,0	-	-	-	4,0

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

3.4 CONCLUSÕES

Os dispositivos de tratamento de esgoto doméstico contêm material gorduroso com potencial para produção de biodiesel.

O método de extração a quente direto utilizando o autoclave e reator de bancada, com o sistema de solvente água/glicerina e o óleo e gordura residual, para extrair o material graxo da espuma e gordura proveniente de dispositivos de tratamento de esgoto doméstico mostraram-se adequados e satisfatórios, pois ocorreu a completa desnaturação da espuma e gordura com rendimentos médios de material graxo de: $37,8\% \pm 0,28\%$ para DD_ETE_CAGECE; $58,5 \pm 1,77\%$ para CG_RU_UFC e $54,2 \pm 0,35\%$ para CG_CTJ_CT_UFC.

Todos os materiais graxos extraídos apresentaram alto valor de índice de acidez, indicativo de característica de matéria graxa em avançado estado de degradação, devido às condições ambientais, processo de fritura do óleo e gordura comestível e o processo de extração utilizado.

As condições reacionais e operacionais empregadas possibilitaram a otimização dos parâmetros de reação em: 2:1 de razão volumétrica MeOH:óleo, 2% de catalisador (H_2SO_4) para reação de esterificação e 0,25 razão volumétrica MeOH:óleo, 0,5% de catalisador (NaOH) para reação de transesterificação. Os parâmetros operacionais: temperatura ($60^\circ C$), tempo (60 min.) e agitação (300 rpm) mantiveram-se constantes para todos os equipamentos utilizados sem comprometer a conversão de materiais graxos em biodiesel.

O uso de 2,5% de adsorvente natural vegetal (farelo de semente de moringa) garantiu remoção dos contaminantes (sabão, hidróxido e glicerina livre) remanescentes da etapa de separação da fase éster e fase aquosa (reação de esterificação) e/ou fase glicerina (reação de transesterificação), substituindo, desta forma, a utilização da água no processo.

A reação de transesterificação *in situ* eliminou a necessidade de separar e extrair os lipídios e ácidos graxos contidos no lodo, uma vez que o ácidos graxos, contendo lipídios foram simultaneamente extraídos e esterificados. As amostras de biodiesel indicaram a ocorrência de quantidades significativas de metil ésteres de ácido cáprico (C10:0), ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1), ácido

linoléico (C18:2) e ácido eicosenóico (20:1). Observa-se que os ésteres metílicos de ácidos graxos que compõem o lodo de fossa séptica são majoritariamente o ácido palmítico (C16:0).

A composição do biodiesel de lodo de fossa não teve diferença da composição do biodiesel de óleo vegetal de outros estudos da literatura.

4 APROVEITAMENTO DOS SUBPRODUTOS DO LODO DE FOSSA SÉPTICA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.

4.3 INTRODUÇÃO

A gestão adequada de biossólidos, produzido em estações de tratamento de esgotos, vem se tornando preocupação crescente na sociedade moderna. Embora significativo avanço tenha ocorrido nas últimas décadas com respeito à redução da geração de biossólidos, principalmente nos países desenvolvidos, a destinação desse resíduo ainda é um grande problema ambiental para as empresas de saneamento, públicas ou privadas (CASSINI, 2003; PEDROZA et al. 2010)

O gerenciamento do lodo de esgoto proveniente de estações de tratamento é uma atividade de grande complexidade e alto custo que, se for mal executada, pode comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados destes sistemas (LUDUVICE, 2001).

Com a legislação cada vez mais restritiva de descarga de resíduos no meio ambiente, o número de estações de tratamento de águas residuais aumentou ano a ano em todo o mundo. O crescente aumento do lodo de esgoto municipal, gerado pelo tratamento de águas residuais, provoca um problema crescente de preocupação pública, pois o lodo constitui um risco potencial para saúde humana e para o ambiente, especialmente nos países de primeiro mundo (FAN et al. 2014).

Segundo Damasceno e Campos (1998), o tratamento e disposição de lodo devem ser geridos para minimizar problemas ambientais como o odor e o lançamento no ambiente de contaminantes e patógenos. Entre as principais opções de disposição de lodo no ambiente encontram-se a disposição no solo (uso agrícola, florestas, áreas de recuperação), a disposição em aterro, a disposição no mar e a incineração.

Dentre as limitações no uso agrícola são a presença de substâncias químicas tóxicas, tais como metais pesados e compostos orgânicos (THIPKHUNTHOD et al., 2005; JINDAROM et al. 2007) e ovos de helmintos.

Os lodos de esgoto são reconhecidos como tendo alto potencial de energia para o desenvolvimento sustentável. A incineração é uma tecnologia convencional utilizada para

tratar o lodo porque reduz o volume e destrói completamente poluentes orgânicos (LIN et al. 2017). É muito utilizada para 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).

A gaseificação poderia ser usada para produzir gás combustível de alta qualidade (LENG et al. 2015; WERLE e DUDZIAK, 2014), mas sua praticabilidade ainda é limitada pelo baixo valor de aquecimento do lodo.

A pirólise é uma prática que pode ser empregada para o aproveitamento do lodo de esgoto como biomassa. Nesse processo térmico, são gerados produtos com valores agregados, tais como, óleo, gases e carvão que podem ser utilizados como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria (PEDROZA et al. 2010).

Ao contrário da incineração, que é altamente exotérmica, a pirólise constitui-se de um processo inicialmente endotérmico, ocorrendo comumente numa faixa de temperatura da ordem de 300 a 600 °C e apresenta vantagens, tal como o menor risco potencial de formação de dibenzodioxinas e dibenzofuranos policlorados (WIGGERS, 2003), bem como a inertização dos resíduos em relação ao decaimento biológico, evitando a geração de lixiviados e metano nas etapas posteriores de estocagem e destinação. Assim sendo, a aplicação do processo de pirólise em resíduos sólidos urbanos possui potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, pois o gás metano deixa de ser gerado em qualquer utilização posterior.

O produto bio-óleo produzido é considerado como uma fonte promissora de produtos químicos biológicos e biocombustíveis (BENIPAL, et al. 2016). Pode ser utilizado como matéria-prima para produtos químicos especiais, tais como fertilizantes, resinas e compostos aromáticos leves, incluindo benzeno, xileno e tolueno. Além disso, o processo de pirólise minimiza os impactos ambientais, tais como poluentes liberados para atmosfera (ARAZO et al. 2016).

O produto carvão, a segunda fonte de energia primária a nível mundial (mais de um quarto), é usado principalmente para geração de energia (cerca de 40% da eletricidade mundial é produzida a partir de carvão). O carvão é abundante, acessível, fácil de transportar, armazenar e usar. Por outro lado, as usinas de carvão pulverizado são a fonte de geração de

energia mais intensiva em carbono, e isso é uma questão real, uma vez que as emissões de CO₂ precisam ser dramaticamente e urgentemente reduzidas (IEA, 2016).

Atualmente existe atenção especial por parte de Instituições de pesquisa e governamentais, universidades e muitas empresas vinculadas com a produção e comercialização de energia elétrica, na obtenção de gás combustível e de síntese a partir da gaseificação, e de carvão vegetal, combustíveis líquidos (bio-óleo) e gasosos a partir da pirólise, usando biomassa vegetal como insumo inicial (PÉREZ et al. 2002).

Dessa forma, o processo de Pirólise rápida tem como uma de suas principais aplicações o tratamento de resíduos orgânicos por conversão térmica, minimizando o impacto ambiental que o descarte desses resíduos pode causar. Sendo esses resíduos uma grande fonte geradora de energia e de produtos de considerável valor econômico, já que o controle de alguns parâmetros da Pirólise resulta em diferentes produtos, que podem ter variadas aplicações (HAMELINCK et al. 2005).

No processo de Pirólise, a redução do volume de lodo é semelhante à incineração ou à gaseificação, mas o seu teor de energético pode ser aproveitado. Além disso, tem muitas vantagens, incluindo a inibição da vaporização de metais pesados devido à diminuição da temperatura, o que reduz a lixiviação de metais pesados do resíduo carbonoso de pirólise (Hwang et al. 2007) e oferece custo de controle de poluição relativamente baixo em comparação com a combustão (FYTILI e ZABANIOTOU 2008; KIM e PARKER, 2008).

Diante deste exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de minimizar o descarte de resíduo para o meio ambiente, além de aproveitá-lo para geração de energia. Sendo assim, o lodo foi pirolisado em reator batelada para produção de biocombustível e bioadsorvente.

4.4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.4.3 Reagentes

Os reagentes utilizados foram Hexano P.A (Dinâmica, 98%) e Hexano P. A, grau cromatográfico (Vetec, 98%), Acetato de etila P.A (Vetec, 98%), Ácido fosfórico P.A (Vetec, 98%), Etér Etilico P. A (Dinâmica, 98%), cloreto de zinco (Vetec, 97%) e Tolueno (Vetec, 98%). Os gases utilizados nas análises cromatográficas foram hidrogênio, ar sintético e nitrogênio (todos com pureza de 99,99%), fornecidos pela White Martins (Brasil).

4.4.4 Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram balança analítica, centrífuga de bancada, chapa aquecedora, cromatógrafo gasoso acoplado ao Espectrômetro de massas, densímetro, estufa, mufla e viscosímetro.

4.4.5 Coleta do lodo de esgoto

Três amostras de lodo (aproximadamente 5L) foram coletadas a partir dos caminhões limpa fossa que despejaram todo esse resíduo na ETE Metrópolis, durante o período de agosto a outubro de 2013. Após coletadas foram desaguadas, secas ao sol e trituradas por vários dias, em seguida analisadas quanto a suas características físico-químicas no laboratório de saneamento ambiental (LABOSAN).

4.4.6 Caracterização das amostras de lodo

4.4.6.1 Teor de umidade

O lodo foi inicialmente seco, aproximadamente 2kg, por uma semana em local arejado, à sombra e, posteriormente foi seco em estufa a 103°. O teor de umidade foi

determinado por diferença de porcentagem entre a massa inicial sem aquecimento e a massa final após aquecimento, até massa constante, baseado na norma NBR- 8293/1983. Parte dele foi utilizado para extração contínua e o restante foi diretamente pirolisado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). Os resultados foram calculados pela Equação (20).

$$\% = \frac{m_2}{m_1} * 100 \quad (20)$$

4.4.6.2 Poder Calorífico Superior

O Poder calorífico representa a quantidade de calor liberado durante a combustão por unidade de massa (VLASSOV, 2001). Foram realizados ensaios de poder calorífico no NUTEC, utilizando uma bomba calorimétrica IKA C200, conforme a norma internacional da ASTM D 7544 (2012).

4.4.6.3 Análise Termogravimétrica

Foram realizadas análises termogravimétricas no Laboratório de física para estudar o comportamento da degradação térmica do resíduo utilizado, antes do processo de pirólise. A análise térmica, termogravimetria (TG/DTG) permite estabelecer a função entre propriedades físicas e químicas de uma substância ou mistura em relação à temperatura ou tempo, quando submetida a temperaturas controladas. As análises térmicas, em geral, podem ser úteis tanto para identificação de fases, como para a sua quantificação de temperatura. A análise termogravimétrica (TGA/DTG) avalia a variação de massa, por meio de uma microbalança de precisão, de uma amostra em atmosfera controlada como função da temperatura ou tempo. Permite determinar a pureza e quantidade de água, fornecendo ainda informações sobre a estabilidade térmica, velocidades de reação e composição da amostra.

As curvas termogravimétricas das amostras precursoras foram obtidas numa balança de termoanálise Shimadzu DTG-60H com DTA acoplado. O procedimento consistiu

em adicionar um cadinho de platina vazio no aparelho, aquecendo-se o sistema de 28° C a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Atingida a temperatura ambiente, retirou-se o cadinho e foi introduzido aproximadamente 0,01 g de amostra. Em seguida, colocou-se o cadinho no analisador de fluxo de 40° C/min de ar sintético, esperou-se a balança estabilizar e iniciou-se o aquecimento nas mesmas condições experimentais obtidas na curva de referência.

4.4.6.4 Determinação do Teor de cinzas

O teor de cinzas do lodo de fossa foi determinado pela análise de termogavimetria já descrita no presente trabalho (item 4.2.4.3).

4.4.7 Processo de extração contínua

O processo de extração contínua foi realizado no LABOSAN. Aproximadamente 1kg de lodo seco foi triturado e passado completamente em uma peneira com malha de 50 mesh (0,153 mm). Em seguida, empregou-se um sistema de extração contínua, do tipo Soxhlet, na temperatura de ebulição do solvente, 6 horas, utilizando um balão de fundo redondo previamente pesado, seguindo as seguintes etapas: Em um cartucho poroso de papel de filtro resistente, foram adicionados aproximadamente 20 g de lodo previamente pesado. O cartucho com lodo foi adicionado no interior do extrator Soxhlet (Figura 4.2.5). No topo do extrator foi conectado um condensador resfriado à água e na parte inferior do extrator foi conectado um balão de fundo chato de 250 mL contendo 200 mL de solvente (Hexano, P.A). O sistema foi então aquecido com o auxílio de uma chapa aquecedora e a extração ocorreu até não se observar mais mudança de coloração do solvente que entra em contato com o cartucho contendo a amostra de lodo no interior do extrator Soxhlet. O bio-óleo obtido foi armazenado para análise cromatográfica.

Figura 4.2.5- Processo de extração contínua do bio-óleo de pirólise.



Fonte: Elaborada pela autora, 2017.

4.4.7.1 Obtenção do Bio-óleo do lodo de fossa séptica

Após o processo de extração contínua, o bio-óleo obtido foi desumidificado em estufa na temperatura de 60° C, por 30 minutos, para eliminar qualquer resquício de solvente e umidade . Em seguida foi colocado no dessecador para ser resfriada por 30 minutos para ser pesado e armazenado. Aproximadamente 3g de amostra de bio-óleo foram obtidas do processo de extração.

4.4.7.2 Preparo das amostras de biocarvão sintetizado

Após a extração do óleo, o precursor resultante (aproximadamente 20 g) foi seco a 105°C por 48 horas. Em seguida foi carbonizado em condições de ativação física e química, com base na metodologia de García et al. (2005).

4.4.7.2.1 Ativação física

O precursor foi carbonizado em forno mufla, sob fluxo de nitrogênio, na temperatura de 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min durante 60 minutos. Em seguida o biocarvão obtido (CA) foi armazenado para as análises de área e volume de poros.

4.4.7.2.2 Ativação química

Os agentes de ativação utilizados foram o cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e o ácido fosfórico (H_3PO_4). O lodo foi imerso nas soluções preparadas com os respectivos agentes químicos nas proporções de 1:2 e 1:1 em peso, na temperatura de 80°C, sob agitação por 30 minutos em chapa aquecedora. Em seguida, foi seco na estufa a 110°C, por 24 horas. A carbonização foi realizada em forno mufla, sob fluxo de nitrogênio, em diferentes condições de tempo, temperatura e taxa de aquecimento, segundo (Tabela 4.2.5.2.2). Os biocarvões obtidos foram imersos em solução de ácido clorídrico 37%, por 20 minutos e lavado com água destilada até pH neutro. Em seguida, o material foi seco em estufa à 80 ° C por 8 horas e armazenado para as análises de área e volume de poros. Os biocarvões obtidos foram denominados de CH -ativado com H_3PO_4 nas diferentes temperaturas (1-650°C, 2-800°C e 3-950°C) e de CZ (ativado com $ZnCl_2$ também nas diferentes temperaturas descritas acima).

Tabela 4.2.5.2.2- Condições utilizadas na ativação física e química dos biocarvões em estudo

Condições utilizadas	Ativação física	Ativação química
Temperatura (°C)	500	650, 800 e 950
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	10
Tempo (min)	60	60

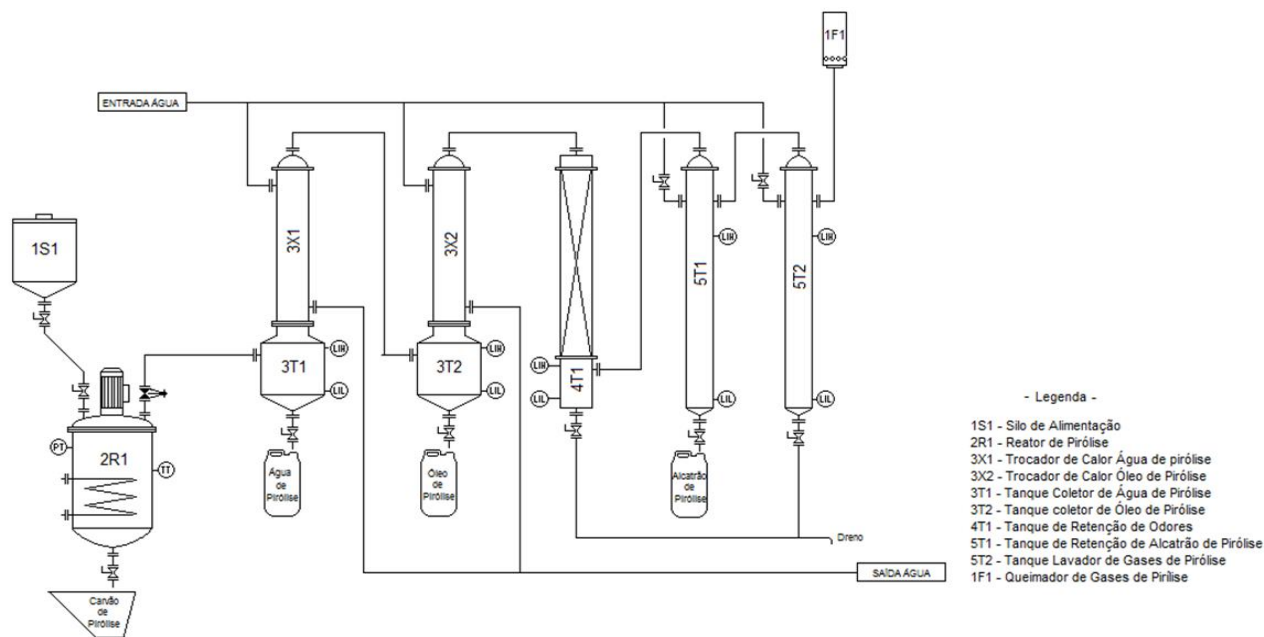
Fonte: Elaborada pela autora (2017).

4.5 Processo de Pirólise

Os ensaios de pirólise para produção de biocarvão, bio-óleo e biogás foram realizados utilizando biomassa de lodo de fossa séptica. As amostras foram obtidas a partir da pirólise de 2 kg de biomassa submetida à temperatura de 500°C, com base na análise termogravimétrica. O processo de pirólise foi realizado em triplicata no reator tipo batelada (Figura 22), localizado no NUTEC, pertencente à Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE). As amostras foram colocadas no reator cilíndrico de metal de 200 mm diâmetro e 300 mm de altura, que contém um sistema de saída de gases, bio-carvão e bio-óleo, com mecanismo para evitar o fluxo de oxigênio. Inseriu-se no reator de pirólise a amostra de lodo seco, que posteriormente teve a entrada principal selada. O controle de temperatura durante a pirólise foi realizado com o uso de um termopar tipo K de penetração, modelo MTK-15, acoplado a um termômetro digital KT-160.

Após a pirólise, os rendimentos dos produtos de pirólise (carvão, bio-óleo e água) foram determinados por peso e a fração gasosa foi determinada por diferença de peso. Em seguida, armazenados para a realização das análises de caracterização físico-químicas. Foi feito um balanço de massa e energia do sistema de pirólise para cada subproduto gerado.

Figura 4.3- Esquema do sistema de pirólise utilizado.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

4.5.3 Balanço de massa e energia dos produtos de pirólise

Os balanços de massa e energia foram calculados para conversão do lodo de esgoto em diferentes produtos de pirólise rápida: bio-óleo, biocarvão e gás.

4.5.3.1 Balanço de massa

Os cálculos do balanço de massa foram baseados no percentual de rendimento dos vários produtos obtidos (η), a partir da entrada de lodo seco como indicado na Equação (21).

$$\eta = \frac{m_{\text{produtos}}}{m_{\text{seca}}} * 100 \quad (21)$$

Onde m_{seca} é a massa do lodo seco

4.5.3.2 Balanço de energia

O balanço de energia foi calculado com base nos resultados de poder calorífico (PCS) dos produtos. A densidade de energia e a distribuição de energia (% Energia) dos produtos de pirólise foram calculados com base nas Equações (22) e (23) (ARAZO, et al., 2016).

$$\text{Densidade de energia} = \text{PCS}_{\text{produtos}} * \eta * (1 - U_{\text{produtos}}) \quad (22)$$

$$\% \text{ Energia} = \frac{\text{PCS}_{\text{produtos}}}{\text{PCS}_{\text{seca}}} * 100 \quad (23)$$

Onde U é o teor de umidade; η é o percentual de rendimentos dos produtos de pirólise e PCS_{seco} é o poder calorífico do lodo seco.

4.5.4 Caracterização do Biocarvão de pirólise

4.5.4.1 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado pesando-se 1 g de lodo de fossa séptica em um cadinho de porcelana previamente tarado. Foi calcinado em forno mufla a 800 °C por 3 horas. O teor de cinzas foi calculado a partir da seguinte Equação (24) (NBR 8289, 1983):

$$T_c = \frac{m_i}{m_s} * 100 \quad (24)$$

Onde:

Tc: Teor de cinzas (%)

mi: Massa de incineração a 800 °C por 3 horas

ms: Massa seca a 103°C em estufa

4.3.2.2 Material Volátil

Para a determinação do teor de materiais voláteis, pesou-se 1 g de lodo em cadinho previamente seco, em seguida submeteu-se o carvão a calcinação em forno mufla à $950\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 8 minutos. Após isso, a amostra foi retirada e colocada em dessecador para ser resfriada por 30 minutos. Essa análise foi feita em triplicata. O teor de materiais voláteis é determinado através da Equação (25):

$$M_V = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100 \quad (25)$$

Onde:

M_V = Material volátil

m_s = massa de lodo antes da calcinação

m_f = massa de lodo após a calcinação

4.3.2.3 Carbono fixo

Para a determinação do teor de carbono fixo foi seguida a norma da ABNT (NBR 8812), na qual foram utilizados os resultados obtidos nas determinações dos teores de cinzas e matérias voláteis. Foi utilizada a seguinte Equação (26):

$$C_F = 100 - (C_Z + M_V) \quad (26)$$

Onde:

C_F = Teor de carbono fixo (%)

C_Z = Teor de cinzas (%)

M_V = Teor de materiais voláteis (%)

4.3.2.4 Poder Calorífico Superior (PCS)

O Poder calorífico representa a quantidade de calor liberado durante a combustão por unidade de massa (VLASSOV, 2001). Um maior poder calorífico superior significa uma melhor qualidade e uma maior eficiência térmica quando usado como combustível (SIYI e YU, et al., 2016). Dessa forma, foram realizados ensaios de poder calorífico, utilizando uma bomba calorimétrica IKA C200, conforme a norma internacional da ASTM D 7544 (2012).

4.3.2.5 Medidas de Área Superficial Específica

As medidas foram feitas no porosímetro Autosorb 1-B- Quantachrome Instruments pelo laboratório de Física da Universidade Federal do Ceará. No procedimento pesou-se aproximadamente 1 g de amostra e colocou-se numa célula de vidro. A amostra foi aquecida numa taxa de 10° C/min sob fluxo de nitrogênio até 250° C. Posteriormente, a cela foi imersa em nitrogênio líquido e procedeu-se a análise para obtenção das medidas para construção das isotermas. Através das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ determinaram-se as características texturais dos materiais antes dos ensaios de adsorção. Sendo as distribuições de tamanho de poros determinada pelo método BJH e área superficial específica determinada pela técnica de BET, Brunauer, Emmett e Teller.

4.3.3 Bio-óleo de pirólise

O poder calorífico do bio-óleo foi determinado com base na mesma metodologia utilizada para o biocarvão (item 4.3.2.4). Após as análises de cada fase do bio-óleo, foi feita uma destilação, separando cada fração de acordo com seu ponto de ebulição, com o objetivo de melhorar suas propriedades físico-químicas.

4.3.3.4 Determinação da Densidade do bio-óleo

A densidade absoluta ou massa específica do bio-óleo foi determinada experimentalmente em laboratório, utilizando um densímetro digital DMA 4500. A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades é expressa em quilograma por metro cúbico (kg/m^3).

4.3.3.5 Determinação da Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática do óleo foi obtida experimentalmente em laboratório, utilizando-se o aparelho viscosímetro manual da marca Petrotest, que mede o tempo que determinada quantidade de fluido leva para escoar através de um pequeno tubo (capilar) a uma temperatura constante. A viscosidade no sistema SI tem-se unidade de m^2/s mas, usualmente, é medida em centiStokes, cS.

4.3.4 Gás de Pirólise

Os gases não condensáveis liberados durante a pirólise foram coletados usando bolsas de gás (Figura 4.3.4). A amostragem de gás começou entre 100 e 150 ° C. As seguintes amostragens foram realizadas a cada vinte minutos correspondentes a cada incremento de 100°C até a temperatura final de pirólise (520°C). O rendimento do gás foi determinado por CG-MS, usando uma medida quantitativa relativa das principais composições de gás incluindo o CO_2 .

Figura 4.3.4- Coleta do gás de Pirólise



Fonte:Elaborada pela autora (2017).

4.3.5 Análise cromatográfica

4.3.5.1 Preparo das amostras de bio-óleo

As amostras obtidas de bio-óleo foram diluídas em acetato de etila, éter etílico, hexano e tolueno, todos padrão analítico (P.A) numa relação v/v de 1: 2 para as análises cromatográficas no GC-MS.

4.3.5.2 Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de massas (GC-MS)

As amostras de óleo e gás foram analisadas no GC-MS da marca Shimadzu® (modelo GCMS – QP 2010) utilizando uma coluna capilar DB-5, fase estacionária 5% difenildimetilsiloxano de 20 m de comprimento, diâmetro interno de 0,18 mm e com espessura de filme de 0,40 μ m (J&W Scientific®). Utilizou-se o programa GC-MS Solution–versão 2.30 (Shimadzu®) para obtenção e tratamento dos dados cromatográficos. A metodologia utilizada foi a análise semi-quantitativa de índice de similaridade. Neste método, o espectro de massa de cada componente químico das amostras são comparados com o banco de dados de

espectros de massa do próprio equipamento. Foram considerados apenas os compostos que apresentaram um índice de similaridade acima de 90%. A composição relativa de cada componente na amostra foi calculada através da percentagem relativa da área do pico de cada composto no cromatograma em relação ao somatório da área de todos os picos (fração por área). As condições de análise variaram conforme o tipo de produto analisado, como se detalha a seguir.

4.3.5.3 Método cromatográfico para o bio-óleo

Foi utilizado nesta análise um programa de gradiente de temperatura, começando com uma temperatura inicial de 40 °C, mantida durante 5 minutos, com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até a temperatura de 100 °C. Em seguida, a temperatura foi elevada a uma taxa de aquecimento de 8 °C min⁻¹ até atingir 300 °C, mantida por 15 minutos. Após esse período, a temperatura voltou a subir com uma taxa de aquecimento de 8 °C min⁻¹ até a temperatura final de 320 °C que foi mantida por 10 minutos. Os parâmetros instrumentais utilizados foram: temperatura do injetor de 250 °C; modo de injeção *split* de 1:10; vazão volumétrica da fase móvel de 0,6 mL/minuto; temperatura da interface de 300 °C; análises realizadas no modo SCAN em uma faixa de 18 a 400 m/z (em intervalos de 0,5s e com energia de ionização de 70 eV) e a temperatura do detector de 250 °C.

4.3.5.4 Método cromatográfico para o biogás

Para o bio-gás de pirólise foi adotada uma faixa de temperatura menor, com base nos seus respectivos pontos de ebulição. Foi utilizada uma temperatura inicial de 35 °C, com uma taxa de aquecimento de 24 °C.min⁻¹ até a temperatura de 200 °C. Os parâmetros instrumentais utilizados foram: temperatura do injetor de 250 °C; modo de injeção *split* de 1:100; vazão volumétrica da fase móvel de 1,1 mL/minuto; temperatura da interface de 300 °C; análises realizadas no modo SCAN em uma faixa de 18 a 400 m/z (em intervalos de 0,5s e com energia de ionização de 70 eV) e a temperatura do detector de 250 °C.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Caracterização das amostras de lodo

4.4.1.1 Determinação de umidade, sólidos voláteis e poder calorífico

As análises das amostras de lodo de fossa séptica estão apresentadas na Tabela 4.4.1.1. A composição das amostras foram determinadas com base na porcentagem massa/massa.

Tabela 4.4.1.1- Média dos resultados das análises das amostras de lodo de fossa séptica

	Umidade (%)	Cinzas (%)	Material volátil (%)	PCS MJ/Kg
Lodo de fossa séptica	3,5	52	45,5	19,40

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

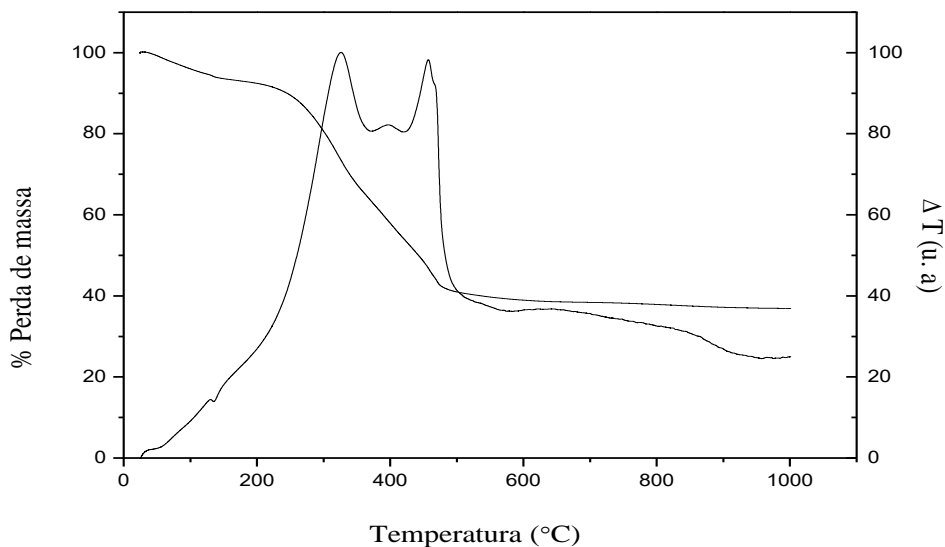
O lodo de fossa utilizado no presente estudo tinha um poder calorífico (19,40 MJ/Kg), mais alto do que outras fontes de alimentação de alguns sistemas de Piróise da literatura. Podemos citar, como exemplo, os trabalhos de Preto et al., 2013; Dalay et al., 2013 com resíduo de madeira e alguns produtos agrícolas, como a casca de arroz (Sun et al., 2013) e as espigas de milho (Brown et al., 2012) que tinham menor poder calorífico.

4.4.1.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica fornece um conhecimento prévio das temperaturas iniciais e finais para a degradação térmica das amostras de lodo de fossa séptica. Os resultados de TGA/DTA são mostrados na Figura 23. Foi observado uma grande liberação de material volátil entre 100 e 500 °C. Pela curva de DTA, pode-se notar a presença de um pico endotérmico referente à água adsorvida (102 °C). As curvas de TG registradas em atmosfera

oxidante (O_2) confirmam que o declive de massa próximo a 102 °C na curva é decorrente da perda de umidade

Figura 4.4.1.2- Perfis de TGA e DTA dos precursores do biocarvão.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Ocorrem picos exotérmicos entre 200 e 500 °C, próprios da combustão ou oxidação da matéria orgânica, com perda de peso constatável na termogravimetria. O lodo teve uma perda de massa de aproximadamente 52%. Nessa faixa de temperatura foi observado dois picos na curva de DTA. O primeiro pico pode ser devido à decomposição e volatilização de estruturas orgânicas menos complexas e o segundo pico da decomposição de estruturas orgânicas mais complexas.

A análise de TG revelou que a maior porcentagem de perda de massa se deu em aproximadamente 250 °C e a perda total em 500 °C.

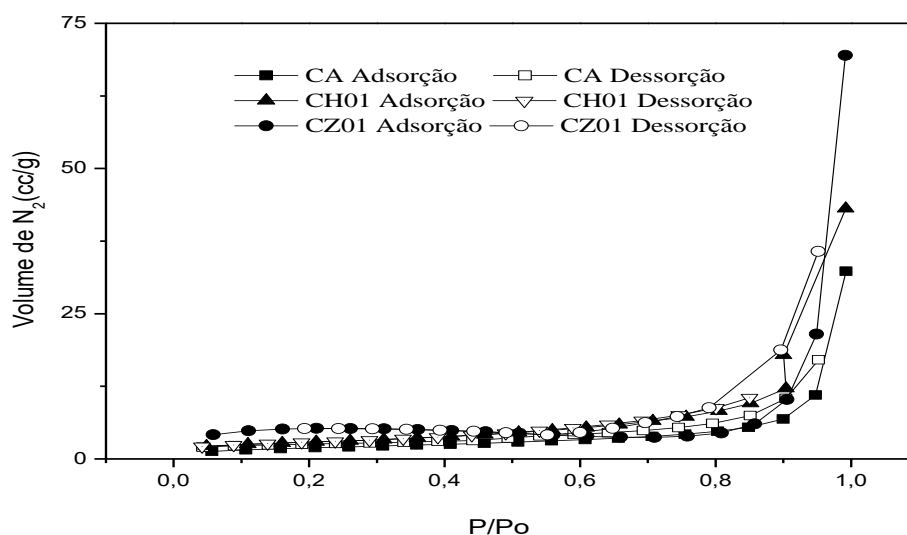
4.4.2 Processo de Extração Contínua do lodo de esgoto

4.4.2.1 Amostras de Biocarvão (BC_{EC})

4.4.2.1.1 Isoterma de Adsorção – Dessorção de N_2

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os bio-carvões em estudo tiveram comportamento diferentes de acordo com o tratamento feito em cada amostra. Os biocarvões CA, CH01 e CZ01 (Figura 19), assemelham-se às isoterma do tipo III e IV de acordo com a classificação da IUPAC (GREGG; SING, 1982), característica de sólidos mesoporosos (poros da largura 20-50 Å), tendendo a macroporoso associado a sua fraca adsorção em baixas pressões relativas. Apresentam discreta histerese, característica da isoterma do tipo IV que é associada à condensação capilar em materiais mesoporosos.

Figura 4.4.2.1.1- Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 para biocarvões CA, CH01 e CZ01.

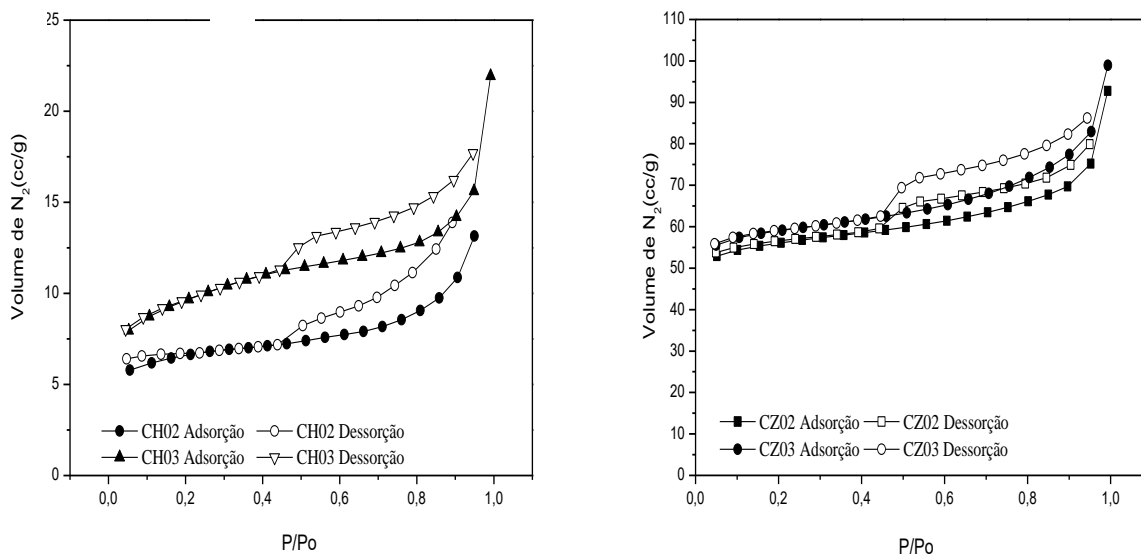


Fonte: Elaborado pela autora (2017).

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos biocarvões CH02, CZ02, CH03 e CZ03 (Figura 4.4.2.1.1.1), assemelham-se à isoterma Tipo IV, típica de sólido mesoporoso, mas com tendência a Tipo I pelo aparecimento de um certo volume de microporos no adsorvente.

Materiais macro e mesoporosos vêm sendo muito utilizados na literatura. Dentre esses, temos as biomassas que são muito utilizadas como adsorventes em meio líquido, devido à grande disponibilidade e o baixo custo.

Figura 4.4.2.1.1.2- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para biocarvões: a) CH02 e CH03 b) CZ02 e CZ03.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

As isotermas obtidas para os biocarvões CH02, CZ02, CH03 e CZ03 (Figura 4.4.2.1.1.2) assemelham-se às isotermas Tipo I, obtidas por Rice et al. (2016); Kołodnyńska et al. (2017) nos seus estudos de adsorção em carbonos ativados. É importante salientar que um isoterma tipo I é típica de sólidos com microporosidade, bem utilizados para estocagem de gases como CO₂, CH₄, H₂, dentre outros (NASCIMENTO et al., 2014, pág 193).

Miyajima et al. (2008), sintetizaram um carbono ativo a partir da celulose nas temperaturas de 300 e 400 °C e estudaram o efeito do aquecimento, medindo as isotermas de adsorção de N₂. Na temperatura de 300 °C, os autores encontraram uma isoterma tipo III com curvatura convexa, típica de estrutura não porosa, além de uma área superficial irrelevante. No entanto, com o aumento da temperatura para 400 °C, a isoterma mudou para tipo II e a celulose passou a ter uma área superficial de 30 m². g⁻¹

Os ensaios de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K permitiram também calcular os principais parâmetros texturais de cada adsorvente (Tabela 4.4.2.1.1).

Tabela 4.4.2.1.1- Resumo dos parâmetros texturais das amostras estudadas, calculado a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

Adsorventes	\hat{A}_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _{micr} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{Tporos} (cm ³ /g)	D _{mporos} (nm)
CA	6,9	0,0	0,05	28,7
CH01	10,2	0,0	0,067	26,2
CZ01	15,6	0,0	0,17	13,8
CH02	20,6	0,011	0,033	3,22
CZ02	170	0,074	0,0144	3,40
CH03	31,5	0,010	0,033	4,32
CZ03	179	0,076	0,0153	3,42

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A distribuição de tamanho de poros mostrou uma estrutura mesoporosa tendendo a macroporosa para os bio-carvões CA, CH01 e CZ01, o que pode ser justificado pelo tipo de resíduo utilizado para síntese dos biocarvões e pelas condições utilizadas na ativação física e química. Observa-se que utilizando maiores temperaturas na ativação química, há o aparecimento de microporos nas estruturas do CH02, CZ02, CH03 e CZ03, mas que praticamente se estabilizou com o aumento da temperatura. Dessa forma, pode-se concluir que uma temperatura muito alta não favorece a formação de microporos, uma vez que não houve um aumento no volume de poros para as amostras CH03 e CZ03 em que foi utilizada uma temperatura de 950 °C.

Alhamed e Bamuflet (2009) nos seus estudos de síntese de carbono ativo a partir da celulose, mostraram que as características dos poros do carbono pela ativação química com ZnCl₂ eram desfavoravelmente proporcionais à temperatura de ativação e obtiveram uma maior área superficial e um maior volume de poros, utilizando uma temperatura de ativação menor. Portanto, concluíram que isso poderia estar relacionado ao efeito de sinterização, seguido de encolhimento e realinhamento da estrutura do carbono.

As amostras sintetizadas com cloreto de zinco apresentaram área e volume de poros bem superiores às sintetizadas com ácido fosfórico, principalmente quando utilizou-se uma maior temperatura de ativação. Resultado semelhante foi encontrado nos estudos de Kılıc, Apaydın-Var e Putun (2012) em que obtiveram uma maior área superficial e um maior volume de microporos para o carbono sintetizado com cloreto de zinco em comparação ao sintetizado por ácido fosfórico, na mesma temperatura.

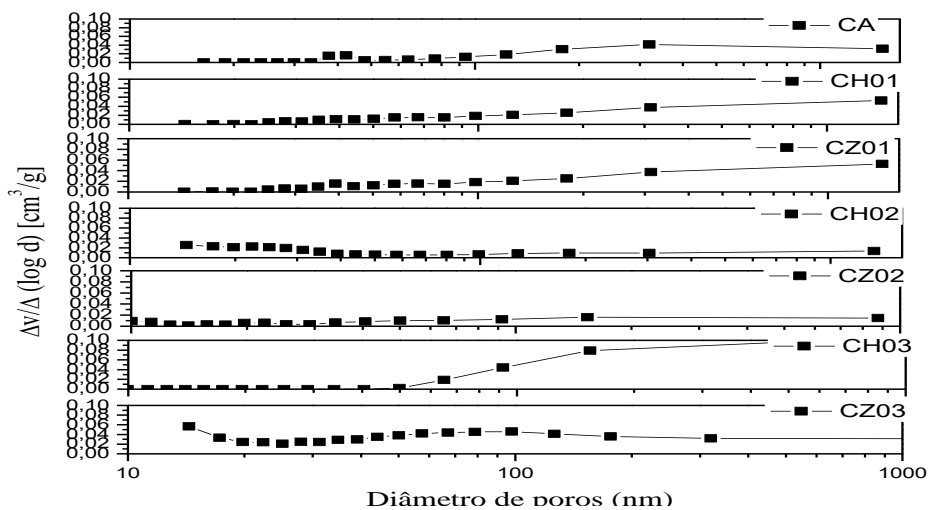
Sabio-Rey et al. (2006), afirmaram no seu estudo que materiais carbonosos ativados com cloreto de zinco, produzem carbonos ativados com bom rendimento e porosidade bem desenvolvidas, e que as variáveis com incidência direta no desenvolvimento da porosidade são a temperatura do tratamento térmico e a quantidade de cloreto de zinco incorporada no precursor. Além disso, encontraram nos seu estudo de preparação e caracterização de carvão ativado com $ZnCl_2$, $48,9 \text{ m}^2\text{g}$ de área superficial e volume de poros de $0,032 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Allamed (2002) mostrou que a área superficial do carbono, ativado com $ZnCl_2$, depende mais fortemente da temperatura do que da relação do agente ativante com o precursor.

Li e Björklund (2017) obtiveram carvão ativo de lodo de esgoto com menor área superficial ($19,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) do que os carvões CH02, CZ02, CH03 e CZ03 do presente estudo e conseguiram utilizá-lo como adsorvente para remoção de poluente orgânicos de águas pluviais.

A Figura 4.4.2.1.1.2 apresenta as distribuições de tamanho de poros diferencial para as amostras de biocarvão sintetizadas, calculada pelo método BJH.

Figura 4.4.2.1.1.2-Distribuição de tamanho de poros calculada usando o modelo de de adsorção BJH.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A distribuição de tamanho de poros mostra uma estrutura de poros que corrobora com a morfologia sugerida pelas isothermas de adsorção.

A Tabela 4.4.2.1.1.1 faz um resumo das características dos carbonos quimicamente ativados do presente estudo com os da literatura. As áreas superficiais e o volume total de poros dos carbonos ativados neste estudo foram menores do que a maioria dos carvões ativos relatados na literatura, particularmente para ativação com $ZnCl_2$.

Tabela 4.4.2.1.1.1-Tabela comparativa das características texturais dos bio-carvões quimicamente ativados do presente estudo com os da literatura.

Precursor do carbono ativo	Agente ativante	Características		Referências
		A _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	
Celulose	-	5,2	-	Brunner; Roberts (1980)
Lodo de esgoto	-	59	0,011	García et al., (2005)
Celulose comercial	-	30	-	Miyajima et al. (2008)
Romã	ZnCl ₂	48,9	0,032	Sabio-Rey et al., (2006)
Celulose	ZnCl ₂	999	0,530	Alhamed; Bamufleh (2009)
Fibras de vidro	ZnCl ₂	210	0,223	Chen et al., (2015)
Casca de noz	ZnCl ₂	2869	1,96	Jena e Kumar (2017)
Lodo de fossa	ZnCl ₂	179	0,0153	Presente estudo.
Lignocelulose	H ₃ PO ₄	1100	0,850	Hazourli et al., (2009)
Palmeira	H ₃ PO ₄	952	1,38	Reddy et al., (2012)
Euphorbia Rigida	H ₃ PO ₄	790	0,700	Kilic, Apaydın-Var; Putun (2012)
Enteromorpha prolifera	H ₃ PO ₄	1050	1,05	Huang et al., (2017)
Lodo de fossa	H ₃ PO ₄	170	0,0144	Presente estudo

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

4.4.3 Processo de Pirólise

Os produtos obtidos do processo de pirólise foram bio-óleo, bio-carvão, bio-gás e água de pirólise. A água foi separada do óleo por destilação (Figura 4.4.3).

Figura 4.4.3 - Separação da água do bio-óleo de Pirólise



Fonte:Elaborada pela autora (2017).

4.4.3.1 Balanço de massa e energia dos produtos de Pirólise

Após o processo de pirólise os produtos foram cuidadosamente coletados, pesados e armazenados para análises físico-químicas. O equipamento foi limpo e os resíduos obtidos em cada etapa foram pesados. Em seguida, foi feito um balanço de massa e energia no reator.

4.4.3.1.1 Balanço de massa

A Tabela 4.4.3.1.1 apresenta os dados de rendimento das frações biogás, líquido (água + bio-óleo) e biocarvão, resultante da pirólise do lodo de fossa. A água de pirólise resultante corresponde a água de formação da decomposição térmica e das reações que

possíveis reações que geram os gases. Os gases gerados pelo reator constituem-se de vapores de água, vapores condensáveis e não condensáveis de hidrocarbonetos e compostos oxigenados de pesos moleculares diferentes.

Tabela 4.4.3.1 - Rendimento dos produtos da pirólise do lodo de fossa séptica. Os valores são expressos como média e \pm desvio padrão.

Lodo de fossa séptica	Rendimento dos produtos de pirólise (%)
Biogás ^a	22 \pm 1,9
Líquido	
Água	17,0 \pm 1,9
Bio-óleo	18,5 \pm 0,9
Biocarvão	42,5 \pm 1,0

^abio-gás foi calculado pela diferença do balanço de massa.

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Observa-se pelos dados da Tabela 4.4.3.1 que o biocarvão obteve o maior rendimento (42,5%) do que o bio-gás (22 %), seguido do bio-óleo (18,5 %) e da água de pirólise(17%).

Embora o rendimento de bio-óleo neste estudo tenha sido bem menor do que os derivados da madeira (50 e 80%) de Butler et al., 2011, o resultado ainda é competitivo aos outros estudos que utilizaram lodo de esgoto para produção de bio-óleo (CAPUNITAN et al., 2012; POKORNA et al., 2009).

O rendimento de cada processo varia com o tipo de lodo, tipo e quantidade de componentes orgânicos presentes, como também, pela quantidade de matéria inorgânica presente (KARAYILDIRIM et al., 2006).

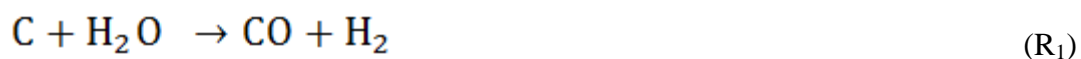
Apesar do alto teor de cinzas, o rendimento de biocarvão foi superior a outros estudos que utilizaram produtos de resíduos orgânicos como fonte de carbono para obtenção de carvão ativo (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Isso, provavelmente, pelo lodo de fossa apresentar menos compostos orgânicos degradáveis que são fáceis de volatilizar, produzindo mais carvão de pirólise.

No estudo de Li e Bjöorklund (2017) o rendimento de carvão ativo de lodo de esgoto foi 35%, inferior ao do presente estudo.

Os rendimentos de gás e biocarvão encontrados no presente estudo são semelhantes aos encontrados por Zhang e Shen (2005).

Apesar da quantidade de cinzas ter sido superior ao do estudo de Karayildirim et al. (2006) os rendimentos de gás, óleo e bio-carvão foram semelhantes.

A fração de água gerada no processo de pirólise foi muito maior do que o teor de umidade do lodo. Isso porque a água é originada nas reações de desidratação dos compostos orgânicos, somada à água fisicamente adsorvida e livre no lodo. A água também pode ser consumida durante o processo de pirólise para as reações de formação dos gases pelo efeito catalítico dos compostos inorgânicos presentes no lodo. As reações prováveis de acontecer são:



4.4.3.1.2 Balanço de energia

A Tabela 4.4.3.1.2 apresenta o balanço de energia dos produtos de pirólise. O poder calorífico do lodo utilizado no processo de pirólise foi de 19,4 MJ/Kg, mais elevado do que o da biomassa derivada da madeira e alguns produtos agrícolas como a casca de arroz e a espiga de milho.

Tabela 4.4.3.1.2- Balanço de energia dos produtos de pirólise

Produtos	Umidade (%)	Poder calorífico^a (MJ Kg⁻¹)	Densidade energética^b (MJ Kg⁻¹)	Percentual de energia ^{a,b} (%)
Bio-óleo	2,6	41,03 ± 0,4	7,6 ± 0,3	38,0 ± 0,015
Biocarvão	3,5	12,8 ± 2,6	5,4 ± 1,07	28,0 ± 0,055
Gás	-	26,28	5,8	29,0
Água de Pirólise	-	2,15	0,36	2,0
Perdas				3,0

^abase seca; ^bcalculado baseado no poder calorífico do lodo seco 19,4 MJ/Kg;
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Observa-se que uma porcentagem significativa de (38%) do poder calorífico inicial foi convertido em bio-óleo. O biocarvão e o gás tiveram os percentuais de energia de 28% e 29%, respectivamente. Resultados superiores foram encontrados por Ruiz-Gómez et. al., 2017.

4.4.3.1.3 Caracterização do Biocarvão (BC_{PI})

As propriedades do biocarvão obtido a partir das corridas de pirólise estão sumarizadas na Tabela 4.4.3.1.3. O biocarvão obtido (Figura 4.4.3.1.3) no presente estudo exibiu melhores características para aplicações energéticas do que o obtido na co-pirólise do lodo de esgoto de Gea et al. (2017).

No presente estudo o teor de cinzas foi menor e o teor de carbono fixo foi maior, levando a um maior poder calorífico. No entanto, observa-se em outros estudos de obtenção de carvão do lodo de esgoto, que o teor de cinzas é bem mais alto em comparação com carvões oriundos de outros tipos de biomassa, como os lignocelulósicos.

Figura 3.4.3.1.3- Biocarvão de Pirólise



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Tabela 4.4.3.1.3- Propriedades do biocarvão obtido a partir da pirólise de lodo de esgoto. Os valores são expressos como média e \pm desvio padrão.

	Material volátil (%)	Cinzas (%)	^aCarbono fixo (%)	Poder calorífico MJ/Kg
Lodo de fossa séptica	40 \pm 1,2	53,8 \pm 2,05	6,2 \pm 0,5	15,49 \pm 2,65

^a por diferença

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Um baixo teor de cinzas favorece a área superficial e a microporosidade do carvão ativo, favorecendo a sua utilização como adsorvente (XU et al., 2015).

O conteúdo de cinzas foi maior do que o conteúdo relatado para outros carvões ativos, produzidos a partir de resíduos agrícolas, mas inferior aos estudos baseados em lodo (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; XU et al., 2015; YEGANEH et al., 2006).

Görgens et al. (2017) nos seus estudos de pirólise rápida de lodo de baixo e alto teor de lixo, encontraram carvões ativos com valores de materiais voláteis de 78,7 e 50, 3%; de cinzas de 8,5 e 46, 7% e de carbono fixo de 15,5 e 2,9%, respectivamente. O poder

calorífico do primeiro carvão foi menor do que o do segundo, isso justificado pelo menor teor de cinzas e maior teor de carbono fixo.

Ma et al. (2015) estudaram a co-pirólise de resíduos sólidos municipais e de lodo de papel, encontraram rendimentos de material volátil e cinzas para o lodo de papel semelhantes ao da presente pesquisa.

O presente estudo encontrou um teor de carbono fixo superior aos encontrados por Cao et al. (2014), Ma et al. (2016) e Gea et al. (2017).

Vários tipos de bioadsorventes, como materiais biológicos, produtos agrícolas/subprodutos, subprodutos/resíduos industriais e óxidos de minerais, foram desenvolvidos para remoção de arsênio por adsorção, focando o baixo custo e alta eficiência. (BUDINOVA et al., 2009; SALAMEH et al., 2015). Entre estes adsorventes, os biocarvões um sólido rico em carbono, preparado a partir de resíduos de lodo, resíduos de madeira, estrume e biogás sob pirólise em atmosfera de nitrogênio e alta temperatura, apresentam uma excelente estabilidade térmica e propriedades fisicoquímicas favoráveis (BIOHAN, et al., 2014).

A Tabela 4.4.3.1.3.1 apresenta alguns resultados comparativos do carvão de pirólise do presente estudo com os da literatura já mencionados acima.

Tabela 4.4.3.1.3.1- Comparação dos resultados do carvão de pirólise do presente estudo com os da literatura.

Fonte de carbono para pirólise	Material Volátil (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	Poder calorífico (MJ/Kg)	Referências
Lodo de esgoto	51-63	22,45-38,01	6,49-7,1	-	Wang et al., 2014.
Lodo de resíduo de papel	45,87	49,21	4,92	-	Cao et al., 2014.
Lodo do resíduo de papel	78,7	8,5	15,5	17,8	Görgens et al., 2015.
Lodo de resíduo de papel	39,16	59,57	1,27	-	Ma et al., 2016.
Lodo de esgoto	22,1	65,9	12,0	7,4	Arazo et al., 2016
Resíduos de pneu	62,24	4,34	32,28	34,9	Feng; Luo, 2017
Carvão betuminoso	14,55	14,90	-	-	Thomas et al., 2017
Lodo de esgoto	50	40	3	12,5	Gea et al., 2017
Lodo de papel	72,14	4,68	23,78	21,89	Yao et al., 2017
Lodo de fossa séptica	40	53,8	6,2	15,5	Presente estudo

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

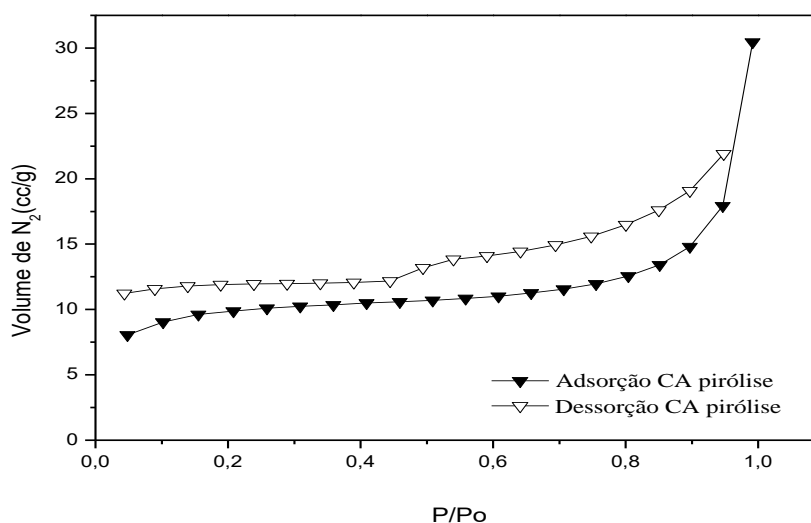
4.4.3.1.4 Isotermas de Adsorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (Figura 4.4.3.1.4) para os biocarvões obtidos da pirólise do lodo de esgoto, assemelham-se a Tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC (GREGG; SING, 1982), característica de sólidos mesoporosos (poros da largura 20-50 Å), tendendo a microporoso.

A isoterma do biocarvão de pirólise não fechou a baixa pressão devido ao fenômeno de condensação capilar, uma vez que o biocarvão apresenta histerese que está associada à condensação capilar em materiais mesoporosos.

García et al. (2008) nos seus estudos de pirólise de lodo e poda de árvore encontraram dados de área e volume de microporos para alguns carvões ativos na mesma ordem de grandeza do presente estudo.

Figura 4.4.3.1.4- Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 para biocarvão de Pirólise.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Os ensaios de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K permitiram também calcular os principais parâmetros texturais de cada adsorvente (Tabela 4.4.3.1.4).

Tabela 4.4.3.1.4- Resumo dos parâmetros texturais das amostras estudadas, calculado a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 .

Biocarvão de Pirólise	ÁBET ($m^2 \cdot g^{-1}$) ^a	V micr ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^b	VTporos (cm^3/g) ^c	Dmporos (nm) ^d
	31	0,094	0,041	0,7

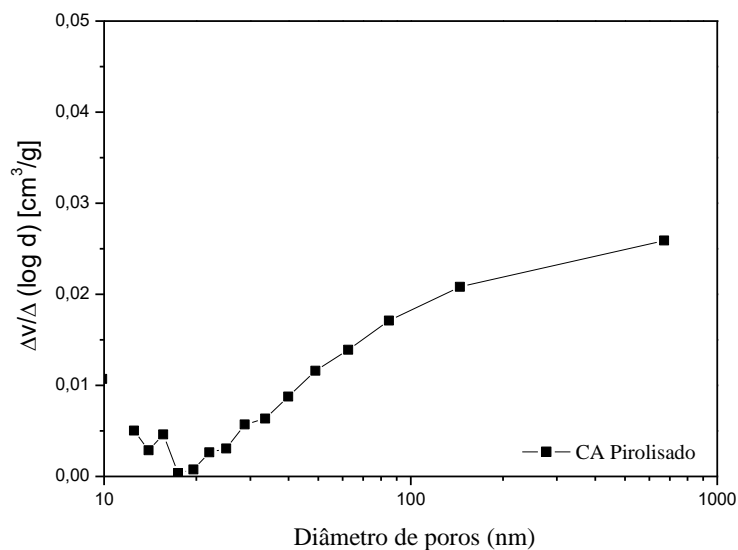
^aÁrea superficial específica ; ^bvolume de microporos, ^cvolume total de poros e ^ddiâmetro médio de poros
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

.Observa-se que o biocarvão de pirólise possui uma pequena área superficial e um pequeno volume de poros, o que dificulta sua aplicação como adsorvente microporoso. Resultados semelhantes têm sido reportados na literatura. Segundo Bockhorn et al., (2006), áreas superficiais de carvões obtidos da pirólise de lodo anaeróbico variam entre 32 e 82 m²g⁻¹, dependendo das condições de pirólise. Uma vez que as áreas superficiais totais dos carvões ativos são atribuídas principalmente à sua matriz de carbono, a pequena área superficial pode ser devido ao seu alto conteúdo de cinzas.

No estudo de Wang et al. (2016) a área superficial específica e o volume de poros dos carvões de pirólise aumentam com a ativação com cloreto de zinco e hidróxido de sódio e o carvão obtido sem agente ativante, apresentou volume de poros semelhante ao encontrado na presente pesquisa.

A Figura 4.4.3.1.4.1 apresenta a distribuição de tamanho de poros diferencial para a amostra de biocarvão sintetizada, calculada pelo método BJH.

Figura 4.4.3.1.4.1- Distribuição de tamanho de poros calculada usando o modelo de adsorção de BJH.



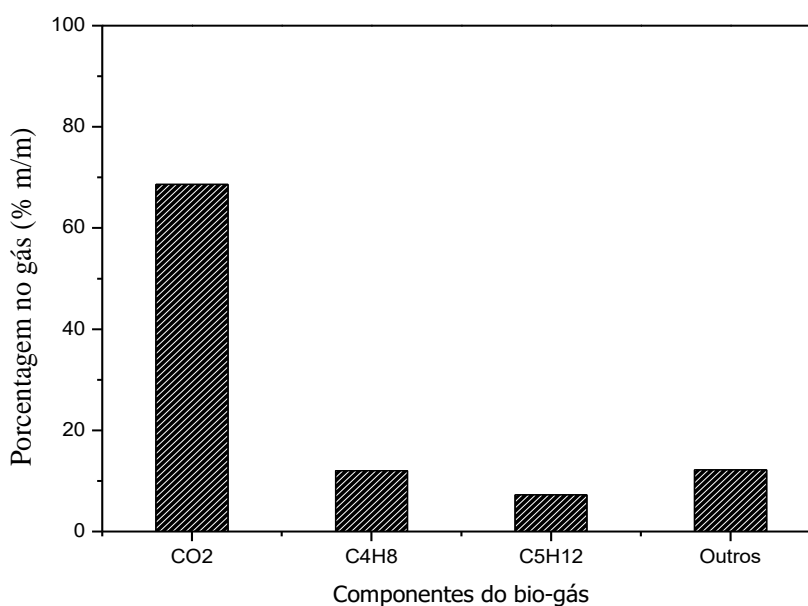
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A distribuição de tamanho de poros mostra uma estrutura de poros que corrobora com a morfologia sugerida pelas isotermas de adsorção.

4.4.3.1.5 Análise do gás de pirólise

A análise de composição do biogás mostrou que o dióxido de carbono (CO_2), o 2-buteno (C_4H_8) e o pentano (C_5H_{12}) predominaram como produtos gasosos liberados durante o processo de Pirólise (Figura 4.4.3.1.5). Observa-se que o CO_2 é o gás principal (70%), 12% é de C_4H_8 ; 7,5% de C_5H_{12} e 11,9% são de hidrocarbonetos mais pesados. Pela composição obtida do gás de pirólise, as reação mais favorável foi a de formação de dióxido de carbono (R_2 da sessão 4.4.3.1.1).

Figura 4.4.3.1.4- Composição dos gases na temperatura final de pirólise (520°C).

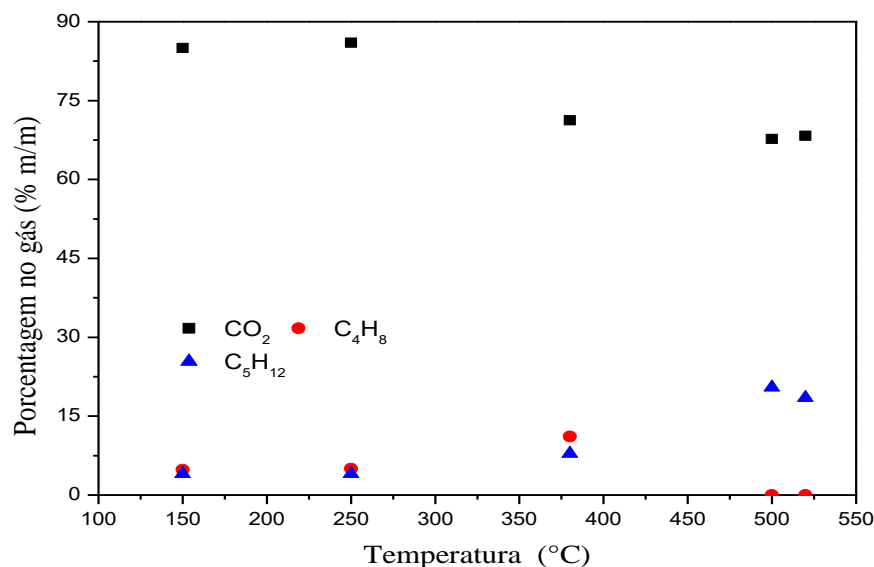


Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Alguns comentários devem ser feitos sobre as coletas do gás na faixa de temperatura de 150-520 °C (Figura 4.4.3.1.5.1). À temperatura mais baixa (150-250 °C), o CO_2 é a espécie gasosa dominante (70%). O aumento da temperatura de pirólise leva a uma diminuição do CO_2 . Por outro lado, o hidrocarboneto eteno (C_4H_8) teve um rendimento

máximo em aproximadamente 380 °C e o pentano (C_5H_{12}) mostrou um rendimento máximo a cerca de 500°C.

Figura 4.4.3.1.5.1- Porcentagem no gás de CO_2 , C_4H_8 e C_5H_{12} na faixa de temperatura de Pirólise de 150-520 °C.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Iguanzo et al. (2002) pirolisaram o lodo de esgoto em diferentes condições de temperatura e taxa de aquecimento e encontraram os gases O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 e concluíram que existe uma clara dependência da liberação dos hidrocarbonetos com o aquecimento.

Os principais gases encontrados no processo de pirólise de lodo de esgoto foram CO e CO_2 (KIM e PARKER, 2008).

Ruiz-Gómez et al. (2017) estudou a pirólise de lodo e estrume e encontrou o CO_2 como gás principal, corroborando com a presente pesquisa.

4.4.4 Características do Bio-óleo

4.4.4.1 Bio-óleo (BO_{EC}) x Bio-óleo (BO_{PI})

O bio-óleo (Figura 4.4.4.1) é uma mistura complexa constituída de compostos orgânicos de uma grande variedade de grupos químicos e muitos são os métodos utilizados para sua caracterização.

As propriedades físico-químicas do petróleo e do gás não são apenas determinadas pelas propriedades do material bruto e parâmetros operacionais de instalações experimentais, são também afetadas pela temperatura de reação, pois leva em consideração a transferência de calor e de massa, além da possibilidade de reações secundárias (LU e FENG, 2017).

As propriedades físico-químicas do bio-óleo obtidos a partir do lodo de fossa séptica estão apresentadas na Tabela 4.4.4.1. Para fins de comparação, as propriedades do diesel comercial, segundo a Resolução ANP N° 30, também são apresentadas na Tabela 19.

Figura 5- Bio-óleo extraído por hexano.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Tabela 4.4.4.1- Propriedades físico-químicas do bio-óleo de pirólise do lodo de fossa séptica.

Propriedades físico-químicas	Bio_{EC}	Diesel comercial	Bio_{PI}
Densidade (Kg. N. m ³)	906	820-865	902
Poder Calorífico (MJ.Kg ⁻¹)	40,0	45,1	41,03
Viscosidade (40° C) Cs	-	2,0-4,5	4,18

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A viscosidade de ambos os bio-óleos encontra-se na faixa de viscosidade do biocombustível. Consequentemente o alto poder calorífico do bio-óleo reflete o potencial desses óleos para serem utilizados como combustíveis, além de poderem ser utilizados como matérias-primas químicas. Um conhecimento da composição dos bio-óleos encontram-se nas Tabelas 4.4.4.1.1 e 4.4.4.1.1.2

No presente estudo, os resultados de poder calorífico, densidade e viscosidade do bio-óleo concordaram bem com os resultados obtidos no estudo de pirólise catalítica de resíduos de pneu, mesmo utilizando temperaturas mais baixas de pirólise (LU E FENG, 2017) em que piora a qualidade do óleo derivado (aumento da viscosidade e da densidade e diminuição do poder calorífico).

Tabela 4.4.4.1.1-Composição química do bio-óleo de extração contínua

Compostos	Percentual relativo (%)	Compostos	Percentual relativo (%)
Ácidos	0,85	Cetonas	0,005
Ácido Propanóico	0,01	4-hidroxi-4-meitil-2-pentanona	0,005
ÁcidoHexadecanóico	0,76		
Ácido Undecanóico	0,07	Ésteres	0,1
		Palmitato de metila	0,04
Álcoois	0,01	Acetato de n-propila	0,03
Isooctanol	0,01	Eicosonoato de etila	0,03
Alcanos	34,0	Nitrogenados	18,4
Ciclopentano de metila	20,0	1-H-pirrole-3-carbonitrila	
Cicloexano	11,4	Oleanitrile	18,3
C10-C16	3,6	Heptadecanonitri	0,01
			0,02
Alcenos	2,0	Aromáticos	26,0
Biciclo [2.2.1] heptano-2-metil	0,5	Tolueno	15,0
C9-C18	1,5	1,3,5-Norcatrieno	7,3
		Benzeno Etilbenzeno metanol- α -propil	2,0
			1,0
Outros heterocíclicos	13,0		
Benzaldeído, 4-benziloxi-3-metoxi-2-nitro-	2,0		
2-(2,4-benziloxi)fenil-nitroetano	11,0		

Fonte: Elaborado pela autora, 2017

Tabela 4.4.4.1.2-Composição química do bio-óleo de pirólise

Compostos	Percentual relativo (%)	Compostos	Percentual relativo (%)
Ácidos	0,2	Cetonas	10,8
Ácido Propanóico	0,1	1,3-butanediona	7,3
Ácido Oxálico	0,05	Acetona Cianoidrina	3,5
Ácido etanóico	0,05	2-pentadecanona	0,025
Álcoois	1,5	Ésteres	5,9
1-Fenil-2-propanol	1,03	Piruvato de etila	5,7
1-Heptanol	0,007	Propionato de etila	0,06
Isooctanol	0,006	Acetato de n-propila	0,1
Alcanos	16,0	2-metil-propiléster	0,023
Ciclopentano de metila	14,0	Nitrogenados	21,5
C10-C16	2,0	D-Pirrolina	13,0
Alcenos	25,0	Hexadecanonitrila	0,4
Biciclo [3.2.0] hepta-2,6-dieno	2,5	Heptadecanonitrila	0,1
1,19-Eicosadieno	22,5	Etilamina	2,0
C9-C19	2,0	1,2,5-Oxadiazole	6,0
Aromáticos		Outros	
Iodo-metilbenzeno	2,0	Benzaldeído, 4-benziloxi-3-metoxi-2-nitro-	8,0
Tolueno	2,0		
Benzeno-metanol- α -propil	7,5		

Fonte:Elaborado pela autora, 2017

Observa-se pelas Tabelas 4.4.4.1.1 e 4.4.4.1.2 que uma porcentagem elevada (52-62%) de compostos semelhantes aos encontrados nos bio-combustíveis estão presentes nos bio-óleos estudados, nomeadamente alcanos/cicloalcanos, alcenos e aromáticos. As cetonas, presentes no Bio_{PI} (10,8%) são compostos oxigenados, que quando oxidados, formam ésteres - muito desejados nos biocombustíveis. A porcentagem elevada de compostos contendo nitrogênio (18,4-21,5 %) nos bio-óleos é devido ao teor de nitrogênio da matéria-prima de lodo de esgoto. A formação de compostos que contêm nitrogênio é devido às reações de desidratação das ligações peptídicas presentes na fração protéica do lodo (Pokorna et al.,

2011). Para aplicação como combustível em meios de transporte, a presença desses compostos promove emissões de NOx durante a combustão e, portanto, deve ser removida do bio-óleo. Os compostos adicionais detectados no GC-MS foram ácidos, álcoois e outros heterocíclicos oxigenados e nitrogenados.

Observa-se que no bio-óleo de extração contínua como no de pirólise que há uma dominância de compostos polares (álcoois, aromáticos, oxigenados e nitrogenados), possivelmente devido à presença de proteínas e lipídios no lodo. Uma vez que, Boocock et al., 1992 verificou que a fração lipídica (18%) de lodo de esgoto contém 65% de ácidos carboxílicos, 28% de materiais insaponificáveis e 7% de triglicerídeos.

Arazo et al. (2016) encontraram compostos semelhantes na composição do bio-óleo pirolítico de lodo de esgoto.

Lin et al. (2017) estudando pirólise de microalgas encontraram na composição do bio-óleo, 93% de alifáticos e aromáticos.

Os principais compostos líquidos encontrados no bio-óleo de extração contínua e pirólise podem ser agrupados nas seguintes classes de compostos: ácidos, álcoois, aromáticos, compostos alifáticos (alcanos, alcenos e seus derivados de metila), compostos oxigenados (ácidos carboxílicos de cadeia longa, éteres, cetonas e ésteres) e os compostos nitrogenados (amina e amida) como resumem as Tabelas 4.4.4.1.3 e 4.4.4.1.4.

Tabela 4.4.4.1.3- Principais compostos encontrados no bio-óleo de extração contínua.

Teor* (%)	Ácidos	Álcoois	Alifáticos	Aromáticos	Oxigenados	Nitrogenados	Outros**
Bio- óleo	0,85	0,01	36	26	0,1	18,4	12,8

*porcentagem relativa **outros heterocíclicos.

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Tabela 4.4.4.1.4- Principais funções orgânicas encontradas bio-óleo de pirólise.

Teor* (%)	Ácidos	Álcoois	Alifáticos	Aromáticos	Oxigenados	Nitrogenados	Outros**
Bio-óleo	0,2	1,5	41	12	16,6	21,5	8,0

*porcentagem relativa **outros heterocíclicos.

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

4.4.4.2 Aplicação do bio-óleo e do biogás de pirólise

O bio-óleo e o biogás obtido no processo Pirólise foram testados no motor para cortar grama (2T), localizado no NUTEC. Os produtos testados deram partida no motor (Figura 4.4.4.1.2), o que confirma suas propriedades como bio-combustíveis.

Figura 4.4.4.2- Teste de bio-óleo e biogás no motor 2T



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

4.5 CONCLUSÕES

A análise de TG revelou que a maior porcentagem de perda de massa se deu em aproximadamente 250 °C e a perda total em 500 °C.

Os biocarvões CA, CH01 e CZ01 assemelham-se às isoterma do tipo III e IV de acordo com a classificação da IUPAC, característica de sólidos mesoporosos (poros da largura 20-50 Å), tendendo a macroporoso associado a sua fraca adsorção em baixas pressões relativas.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos bio-carvões CH02, CZ02, CH03 e CZ03 (), assemelham-se à isoterma Tipo IV, típica de sólido mesoporoso, mas com tendência a Tipo I pelo aparecimento de um certo volume de microporos no adsorvente e as isotermas obtidas para os bio-carvões CH02, CZ02, CH03 e CZ03 assemelham-se às isotermas Tipo I,

As amostras sintetizadas com cloreto de zinco apresentaram área e volume de poros bem superiores às sintetizadas com ácido fosfórico, principalmente quando utilizou-se uma maior temperatura de ativação.

O lodo de fossa utilizado no presente estudo tinha um poder calorífico (19,40 MJ/Kg), mais alto do que outras fontes de alimentação de alguns sistemas de Pirólise da literatura.

Foi estudada a Pirólise rápida de lodo de esgoto seco, otimizado para produção de bio-óleo, usando reator de batelada. Os produtos foram quantificados, caracterizados e comparados com outros trabalhos. O resultado geral implicou que o bio-óleo tem um alto potencial na indústria de combustível devido ao seu poder calorífico superior, comparado com o bio-óleo derivado de lignocelulósica e suas propriedades comparáveis ao óleo diesel.

O biocarvão obteve o maior rendimento (42,5%) do que o bio-gás (22 %), seguido do bio-óleo (18,5 %) e da água de pirólise(17%).

Observa-se que uma porcentagem significativa de (38%) do poder calorífico inicial foi convertido em bio-óleo. O bio-carvão e o bio-gás tiveram os percentuais de energia de 28% e 29%, respectivamente.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os bio-carvões obtidos da pirólise do lodo de esgoto, assemelham-se a Tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, característica de sólidos mesoporosos (poros da largura 20-50 Å).

O bio-óleo e o bio-gás obtido no processo Pirólise foram testados no motor para cortar grama (2T) e deram partida no motor, o que confirma suas propriedades como bio-combustíveis

5 APLICAÇÃO DE CINZAS DE LODO DE FOSSA SÉPTICA PARA REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS.

5.1 Introdução

Nos dias atuais, um dos principais problemas que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais (REGINA et al., 2002).

Com o aumento da preocupação ambiental, as legislações têm sido ainda mais rigorosas no que diz respeito às águas residuais contendo metais pesados. As empresas que gerarem alta concentração desses metais tóxicos em águas residuárias devem tratar seu efluente de forma que haja eliminação completa ou esteja dentro do limite permitido para o despejo (BORICHA; MURTHY, 2009)

Com o rápido desenvolvimento de indústrias tais como instalações de metalização, operações de mineração, indústrias de fertilizantes, curtumes, baterias, indústrias de papel e pesticidas, etc., efluentes de metais pesados são diretamente ou indiretamente cada vez mais descarregados para o ambiente, especialmente em países em desenvolvimento (VELI; ALYÛZ, 2007).

Poluição por metais pesados tornou-se um dos problemas ambientais mais graves hoje. O tratamento de metais pesados é de especial preocupação devido à sua recalcitrância e persistência no ambiente

Ao contrário de contaminantes orgânicos, metais pesados não são biodegradáveis e tendem a acumular-se nos organismos vivos e muitos íons de metais pesados são conhecidos por serem tóxicos ou carcinogênicos. Os principais metais pesados tóxicos que geram preocupação no tratamento de efluentes industriais incluem zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e o crômio.

Nos últimos anos, vários métodos para a remoção de metais pesados de águas residuais têm sido estudados, como a precipitação química, de troca iônica, adsorção, filtração por membrana, coagulação, floculação, flotação e métodos eletroquímicos (KUMAR, et al., 2006).

A precipitação química é a mais utilizada, porém gera uma grande quantidade de lodo, classificado como resíduo perigoso, de acordo com a NBR 10.004, da ABNT (BERNARDES et al., 2000; PACHECO, 2002). Além disso, a maioria dos processos convencionais não atende adequadamente à remoção de íons metálicos presentes em baixas concentrações, mas que ainda são prejudiciais ao meio e aos seres vivos.

As propriedades de adsorção de diferentes espécies metálicas individuais vêm sendo largamente estudadas. No entanto, a maioria dos efluentes industriais contém uma mistura dessas espécies, que, no processo de adsorção, competem entre si pelos sítios de ligação do material adsorvente. Desta forma, é essencial a determinação da seletividade dos íons presentes em solução aquosa pelo material adsorvente, sendo o tempo de operação definido pelo íon metálico com menor afinidade presente na alimentação do sistema.

Assim, a adsorção tornou-se um dos métodos mais amplamente aceito para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. Tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século passado, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental (COONEY, 1999; CRINI, 2005; DABROWSKI, 2001; GURGEL, 2007; MCKAY, 1996).

Diversas pesquisas foram realizadas ao longo de anos para encontrar adsorventes de baixo custo e com alta capacidade de remoção de compostos. Uma grande variedade de adsorventes que tem sido desenvolvidos e analisados, como: vários tipos de carvão ativado, resíduos agrícolas, borracha de pneu, cinzas, goetita, caulim, bentonita de sódio e cálcio, xaxim, turfa, quitosana, etc (ALMEIDA, 2008 apud MORENO-PIRAJÁN et al., 2010).

O reaproveitamento de cinzas, de diferentes origens, como adsorventes para remoção de poluentes de águas residuais vem despertando ampla atenção. Como resíduo sólido industrial e material mais comum constituído de silicato, os principais componentes das cinzas são sílica, alumina, óxido ferroso e óxido de cálcio (GAO et al., 2017).

Portanto, diante dos fatores citados, nota-se a importância de se desenvolver um meio de tratar efluentes de alta concentração de metais de forma eficiente e não muito onerosa. Uma alternativa muito promissora seria converter o lodo de esgoto em adsorventes para remoção de metais de águas residuárias, uma vez que, com o crescente aumento na geração de

lodo de esgoto doméstico, em decorrência de investimentos no setor de saneamento, tornou-se também, por outro lado, um sério problema a ser enfrentado pelos profissionais do saneamento. Caso não seja disposto adequadamente, este material pode representar sérios problemas ambientais e de saúde pública. Assim, conforme a Política Nacional de Resíduos sólidos (2010), devem ser aproveitados para geração de energia e reciclados. .

Estes resíduos são gerados pela disposição e acúmulo da fração sólida de esgoto sanitário em sistemas individuais de tratamento e disposição de esgoto (SITDE), soluções alternativas para atender ao déficit de saneamento no País, uma vez que grande parte da população brasileira não é atendida por rede coletora de esgoto sanitário (ANDREOLI e POMPEO, 2009).

Então, procurar novas rotas de descarte e utilização para este resíduo se torna cada vez mais necessário e urgente. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção das cinzas do lodo de fossa séptica e seu aproveitamento para remoção de metais tóxicos de soluções aquosas de metais.

5.2 Materiais e Métodos

5.2.1 Reagentes Químicos

Os reagentes $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Hexano, Acetato de sódio e Ácido acético usados neste trabalho foram todos de grau analítico (Dinâmica Química Contemporânea Ltda, São Paulo). A água empregada foi do tipo Mili-Q.

5.2.1.1 Soluções utilizadas

Foram preparadas soluções estoque monocomponente e binárias de cobre e chumbo, na concentração de 20 mmol/L, em tampão acetato. A solução estoque foi diluída para uma faixa de concentração de 0,5-10 mmol/L (35-700 mg/L de Cobre e 115-2000 mg/L de Chumbo), para serem utilizadas nos ensaios de cinética e isotermas de adsorção.

5.2.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram forno mufla (modelo EDG3P-S), espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (Modelo ZMS Mini II, Rigaku), Difratorômetro de pó de raios-x, modelo DMAXB, fabricado pela Rigaku (JAPÃO), espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300, Autosorb 1-B- Quantachrome Instruments, Balança de termoanálise Shimadzu DTG-60H com DTA acoplado e Medidor de pH.

5.2.3 Coleta e armazenamento do lodo de fossa séptica

O lodo de fossa foi coletado a partir dos caminhões limpa fossa que despejam todo esse resíduo na ETE Metrópolis, durante o período de agosto a outubro de 2013. As amostras foram armazenadas em recipientes de plástico (balde) com tampa e encaminhadas para o Laboratório de análise de água da Universidade Federal do Ceará, LABOSAN, para a realização dos experimentos.

5.2.4 Extração do Óleo do lodo de Fossa Séptica

O lodo foi inicialmente seco durante uma semana em local arejado, à sombra e, posteriormente seco em uma estufa a 103 °C por 30 horas (Mocelin, 2007).

O lodo seco foi triturado e passado completamente em uma peneira com tamanho de poros entre 0,250 mm e 0,153 mm (granulometria entre 60-100 mesh). Em seguida, empregou-se um sistema de extração contínua do tipo Soxhlet, na temperatura de ebulição do solvente, por 6 horas, utilizando um balão de fundo redondo previamente pesado.

Em um cartucho poroso de papel de filtro resistente, foram adicionados aproximadamente 20 g de lodo previamente pesado. O cartucho com lodo foi adicionado no interior do extrator Soxhlet. No topo do extrator foi conectado um condensador resfriado à água e na parte inferior do extrator foi conectado um balão de fundo chato de 250 mL contendo 200 mL de solvente (Hexano, P.A.) O sistema foi então aquecido com o auxílio de

uma chapa aquecedora e a extração ocorreu até não se observar mais mudança de coloração do solvente que entrou em contato com o cartucho contendo a amostra de lodo no interior do extrator. Passado o tempo de 6 horas, os cartuchos foram para estufa pesando em seguida até massa constante.

5.2.5 Preparo das amostras de cinza de lodo

A massa do precursor resultante (aproximadamente 20 g) foi seca a 105°C por 48 horas. Em seguida foi calcinado a 800 °C, sob fluxo de ar constante, por 3 horas, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, empregando um forno mufla do Laboratório de Inorgânica (Langmuir) da Universidade Federal do Ceará. Após o tratamento térmico, foram obtidas as amostras de cinzas que foram utilizadas como adsorvente.

5.2.6 Preparo das soluções

Vários experimentos foram conduzidos para estudar o mecanismo de adsorção: as isotermas e a cinética de adsorção. Os sais de cobre e chumbo na forma de Nitrato foram empregados para preparo das soluções estoques para os ensaios de adsorção e o tampão acetato de sódio/ácido acético pH 5,0 (P.A., Dinâmica) foi empregado sem prévia purificação. As soluções estoque de Cu(II) e Pb(II) 20 mmolar foram preparadas dissolvendo-as, respectivamente, em água Mili-Q e diluindo-as até as concentrações desejadas com a solução tampão pH 5,0.

5.2.7 Caracterização do Material

5.2.7.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-x foi realizada com o objetivo de identificar e determinar os elementos presentes no adsorvente para obtenção de óxidos desses metais. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por

dispersão de comprimento de onda (Modelo ZMS Mini II, Rigaku) pelo Laboratório de Raios-x do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

A FRX é um método de análise para determinação semi-quantitativa e qualitativa da concentração de elementos de uma ampla variedade de tipos de amostras. Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local (SKOOG, et al., 2009).

5.2.7.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil. Este método de caracterização fornece informações relativas ao tamanho, perfeição e orientação dos cristais e possibilita o estudo de detalhes do reticulado cristalino. A verificação das fases cristalográficas foi realizada mediante medidas de difração de raios-x, usando o método do pó, realizadas em um Difrátômetro de pó de raios-X para amostras policristalinas modelo DMAXB fabricado pela Rigaku (JAPÃO), constituído de um gerador de raios-X com potência máxima de 2 kW, pelo laboratório de difração de raios-x do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

5.2.7.3 Espectrofotometria no infravermelho

Com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes nas superfícies dos adsorventes foram realizadas análise de infravermelho. Esta técnica consiste de uma fonte de luz que emite radiação situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. Quando a luz emitida é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos dão origem as bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (SILVERSTEIN ; WEBSTER, 2000). Os espectros na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Nas medidas, o feixe da radiação, com

velocidade de 20 varreduras por segundo (20 scans por amostra), resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ e na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , incide em uma pastilha transparente em KBr 99 %m/m moído em almofariz com pistilo e contendo 1,0 mg de amostra.

5.2.7.4 *Medidas de área superficial e específica*

As medidas foram feitas no porosímetro Autosorb 1-B- Quantachrome Instruments pelo laboratório de Física da Universidade Federal do Ceará. No procedimento pesou-se aproximadamente 1 g de amostra e colocou-se numa célula de vidro. A amostra foi aquecida numa taxa de 10° C/min sob fluxo de nitrogênio até 250° C . Posteriormente, a cela foi imersa em nitrogênio líquido e procedeu-se a análise para obtenção das medidas para construção das isotermas. Através das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 determinaram-se as características texturais dos materiais antes dos ensaios de adsorção. Sendo as distribuições de tamanho de poros determinada pelo método BJH e área superficial específica determinada pela técnica de BET, Brunauer, Emmett e Teller.

5.2.7.5 *Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)*

A análise térmica, termogravimetria (TG/DTG) permite estabelecer a função entre propriedades físicas e químicas de uma substância ou mistura em relação à temperatura ou tempo, quando submetida a temperaturas controladas. As análises térmicas, em geral, podem ser úteis tanto para identificação de fases, como para a sua quantificação de temperatura. A análise termogravimétrica (TGA/DTG) avalia a variação de massa, por meio de uma microbalança de precisão, de uma amostra em atmosfera controlada como função da temperatura ou tempo. Permite determinar a pureza e quantidade de água, fornecendo ainda informações sobre a estabilidade térmica, velocidades de reação e composição da amostra.

As curvas termogravimétricas das amostras precursoras foram obtidas numa balança de termoanálise Shimadzu DTG-60H com DTA acoplado. O procedimento consistiu em adicionar um cadinho de platina vazio no aparelho, aquecendo-se o sistema de 28° C a 1000° C , com taxa de aquecimento de 10° C/min . Atingida a temperatura ambiente, retirou-se

o cadinho e foi introduzido aproximadamente 0,01 g de amostra. Em seguida, colocou-se o cadinho no analisador de fluxo de 40° C/min de ar sintético, esperou-se a balança estabilizar e iniciou-se o aquecimento nas mesmas condições experimentais obtidas na curva de referência. As amostras selecionadas para termogravimetria e análise térmica diferencial foram as amostras dos precursores antes da calcinação para obtenção das cinzas.

5.2.7.6 Titulação Potenciométrica

A medida do potencial zeta é um indicador importante da carga elétrica da superfície de materiais macroscópicos ou particulados. Em adsorção essa medida é importante para o conhecimento do intervalo de pH na qual a carga elétrica da superfície do material é negativa, positiva e nula. A concentração do íon determinante do potencial na qual o potencial zeta é zero é definida como potencial de carga zero, pHzpc. O ponto de carga zero determina a superfície do adsorvente a um determinado pH e seu conhecimento informa as possíveis interações eletrostáticas entre adsorventes e espécies químicas do metal. Entre sorbentes e espécies químicas de metal. Para valores de pH abaixo do potencial de carga zero, o material terá comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, e para valores de pH acima do potencial de carga zero o material terá cargas superficiais negativas (NASCIMENTO, et al, 2014).

Com o objetivo de determinar as cargas presentes na superfície do material, foi realizada a análise de potencial de carga zero, seguindo a metodologia por titulometria de massas (FIOL e VILAESCUSA, 2009). Três suspensões de diferentes massas de material adsorvente, dentro do intervalo de 8 a 10g/L, foram colocadas em contato com uma solução de 0,03 M de KNO₃. A mistura foi agitada durante 24 horas em um agitador orbital a 250 rpm, até que o pH fosse mantido constante. Antes de titulação, um pequeno volume de solução 1 M de KOH foi adicionado às suspensões para desprotonar locais da superfície, e, em seguida, as suspensões foram tituladas por adição de 0,05 ml de HNO₃ (0,1 M) sob agitação contínua.

O valor de pH foi registrado como uma função do volume adicionado de solução de titulação, utilizando um medidor de pH. O mesmo tratamento e procedimento foi utilizado para a solução em branco (0,03 M KNO₃). Os valores de pH de equilíbrio foram

representados graficamente como uma função do volume de ácido adicionado. O volume adicionado para obter as curvas potenciométricas foi identificado como sendo o ponto de intersecção das curvas potenciométricas com o branco.

5.2.8 *Testes de adsorção em batelada*

Experimentos de adsorção em batelada foram realizados à temperatura ambiente (28 ± 2 °C) para investigar o efeito do pH (3,0-5,5), a concentração inicial dos íons metálicos (2,5 mmol/L-150 mg/L de Cu e 550 mg/L de Pb), velocidade de agitação (100-200 rpm) e a massa do adsorvente (0,05-0,1 g) até que o equilíbrio fosse atingido. As condições utilizadas foram com base na literatura para metais e a faixa de pH foi escolhida com base nos pHs de precipitação dos íons metálicos e na competição com outros íons presentes no meio. As concentrações dos íons metálicos foram medidas usando um Espectrômetro de Absorção Atômica (E.A.A) com chama modelo AA240FS Varian, Inc. Corporate (Palo Alto, CA/USA). Antes da análise, as amostras foram filtradas e adequadamente diluídas utilizando água mili-Q. A capacidade de adsorção no equilíbrio do adsorvente foi calculada usando a Eq. 09. As determinações foram realizadas em duplicatas. Para complementar as análises de fluorescência e confirmar o processo de adsorção envolvido nas cinzas em estudo, foi necessário realizar uma análise no Fotômetro de chama (Modelo 910-M da Tecnal). A análise consistiu em estimar a concentração de sódio, potássio e cálcio nas soluções de cobre e chumbo antes e após o processo de adsorção.

5.2.8.1 *Delineamento Experimental*

Com o objetivo de otimizar as condições dos experimentos de adsorção foram organizados testes de acordo com o Planejamento Estatístico de Experimentos na configuração fatorial 2^4 e três repetições no ponto central, totalizando 19 ensaios, os quais foram realizados de forma aleatória (Tabela 5.2.8.1). Foram planejados e os resultados analisados pelo Software Statgraphics Centurion XV, com o intuito de avaliar a influência de cada variável conforme os limites extremos comumente estudados e definidos. Os adsorventes (0,07 g) foram adicionados a soluções binárias de concentração 2,5 mmol/L em frascos de 50 ml

(Erlenmeyer). As misturas foram agitadas por 24 horas. A capacidade de adsorção, Q , de cada metal foi a resposta medida (Equação 07).

Tabela 5.2.8.1- Fatores e níveis avaliados para otimização das condições experimentais

Código	Parâmetro	(-)	0	(+)
//A	pH	3,0	4,0	5,0
B	Agitação (rpm)	100	150	200
C	Massa de adsorvente (g)	0,05	0,1	0,15
D	Temperatura °C	30	45	60

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

5.2.8.2 Cinética de Adsorção

As cinéticas de adsorção dos íons metálicos foram feitas baseadas nas condições ótimas encontradas no planejamento experimental: 0,07 g de adsorvente, pH 5, agitação 150 rpm e temperatura de 30 ° C. Isso se deu por meio de agitação em *shaker* (fabricante Marconi, modelo MA-420). Foram pesadas aproximadamente 0,07 g de cinzas suspensas em 50,0 mL de solução binária de cobre (II) e chumbo (II) em tampão acetato (pH 5). A concentração utilizada foi de 2,5 mmol/L e o sal de metal utilizado foi o nitrato. As misturas adsorvente/solução foram agitadas por 240 minutos e o estudo de equilíbrio foi realizado em intervalos regulares de 10 minutos na primeira hora, seguido de intervalos de 30 minutos. Os experimentos foram realizados em duplicata. Após cada intervalo, as amostras foram filtradas e separadas do material adsorvente e a concentração residual dos íons metálicos analisadas por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Nos dados experimentais obtidos nesse ensaio cinético foram aplicados modelos de cinética de adsorção. A capacidade de adsorção para um determinado tempo foi igualmente calculada empregando a Equação (07).

5.2.8.3 *Isoterma de Adsorção*

A fim de determinar a quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente e a concentração de íons metálicos restantes na fase aquosa, os estudos de isotermas foram realizados baseados nas condições ótimas encontradas no planejamento experimental. As concentrações das soluções tamponadas (pH 5) variaram de aproximadamente 0,5 a 10 mmol/L (35 a 700 mg/L de Cu e de 100 a 2000 mg/L de Pb). Volumes de 50 mL de cada solução foram colocados separadamente em frascos de vidro contendo 0,07g de cinzas. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm até atingir o equilíbrio de adsorção (determinado no experimento anterior) sob temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$). Os experimentos foram realizados em duplicata. A solução foi então filtrada e a concentração residual determinada por espectrofotometria de absorção atômica com chama. A quantidade de metal adsorvido (mmol/g) foi determinada a partir das concentrações antes e após o tempo de equilíbrio por meio da Equação (7).

Os cálculos foram feitos utilizando os dados de adsorção e as curvas foram obtidas. Para testar o ajuste dos dados, o modelo de isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth e Redlich-Peterson foram utilizados.

5.3 **Resultados e Discussão**

5.3.1 *Caraterização das cinzas*

5.3.1.1 *Fluorescência de Raios-x*

O estudo de fluorescência foi realizado para verificar quais são os principais constituintes minerais das cinzas em estudo. Além disto, foi feito o mesmo estudo com as cinzas após os processos de adsorção dos íons metálicos em sistemas simples e binários. Os resultados das análises estão apresentados nas Tabelas 5.3.1.1, 5.3.1.1.1 e 5.3.1.1.2. Observe-se que a composição da cinza varia com a coleta, pois as coletas foram feitas em períodos diferentes. Pode-se verificar, para as três cinzas estudadas antes do processo de adsorção que

há predominância dos elementos Si e Fe na forma de óxidos: SiO_2 e Fe_2O_3 . Observa-se também que nas cinzas existe uma quantidade considerável de cerca de 25% de cálcio. Essa ocorrência de cálcio nas cinzas pode ser na forma de cátion trocável, uma vez que nas análises no Fotômetro de chama para sódio, potássio e cálcio (Tabelas 5.3.1.1 e 5.3.1.1.1 e 5.3.1.1.3.2), as únicas variações de concentrações iniciais e finais foram para o cálcio, permanecendo constante para os outros elementos. Comprovando que, no processo de adsorção, os íons cálcio foram substituídos pelos metais em estudo.

Nota-se que as cinzas 1, 2 e 3 apresentam alto teor de Fe_2O_3 , 18, 60%, 18, 15 % e 17,65 %, respectivamente. A quantidade de ferro presente nas cinzas determina a sua coloração. Quanto mais ferro estiver presente mais avermelhada tende a ser as cinzas.

Os resultados das cinzas após o processo de adsorção vêm confirmar a incorporação dos dois íons metálicos. Observa-se um aumento da quantidade do Cu (II) nas cinzas, cerca de 0,70%, e um declínio da quantidade de cálcio em cerca de 1%, 6% e 6% para as cinzas 1, 2 e 3, respectivamente. Pode-se observar que após adsorção de íons Pb (II) nas cinzas, a quantidade de cálcio diminuiu em cerca de 1%, 4% e 6%, enquanto o íon Pb (II) foi acrescentado em 2,36%, 4% e 6% nas cinzas 1, 2 e 3, respectivamente.

Apesar de ter uma quantidade considerável de potássio nas cinzas, não houve troca catiônica com os metais em estudo. Isto sugere que este potássio não está na forma de cátion trocável e sim na composição química das cinzas.

A cinza 2 apresentou maior quantidade de íons cobre retidos em termos percentuais. Houve troca catiônica do cálcio com os metais em estudo, mas não foi tão significativa, sugerindo outro mecanismo de adsorção.

Tabela 5.3.1.1.- Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo antes da adsorção.

Cinzas	Elementos (% m/m)													Σ
	Ca	Si	Fe	Zn	Al	P	S	K	Ti	Mn	Cu	Sr	Cl	
C ₁	26,27	25,32	18,6	2,42	9,15	6,21	4,46	3,53	3,01	0,45	0,33	0,16	0,071	100
C ₂	23,04	23,57	18,15	8,47	6,73	7,28	3,18	3,00	2,87	0,43	0,42	0,08	0,06	100
C ₃	26,63	22,12	17,65	8,75	7,89	5,60	5,11	2,49	2,84	0,34	0,32	0,11	0,12	100

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Tabela 5.3.1.1.1- Percentual em massa (% m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo após adsorção de cobre.

Cinzas	Elementos (% m/m)													Σ
	Ca	Si	Fe	Zn	Al	P	S	K	Ti	Mn	Cu	Sr	Cl	
C ₁	25,18	24,84	16,94	2,48	8,80	8,55	1,02	4,11	6,16	0,40	1,06	0,22	0,17	100
C ₂	17,64	25,97	21,38	10,9	8,24	7,88	0,523	2,62	3,11	0,44	1,04	0,14	-	100
C ₃	20,61	27,08	19,87	7,83	9,32	7,00	0,61	2,49	3,09	0,41	0,98	0,07	0,28	100

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Tabela 5.3.1.1.2- Percentual em massa (%m/m) dos elementos encontrados nas cinzas de lodo após adsorção de chumbo.

Cinzas	Elementos (% m/m)													Σ	
	Ca	Si	Fe	Zn	Al	P	S	Pb	K	Ti	Mn	Cu	Sr		Cl
C ₁	25,01	22,31	16,63	2,36	9,05	7,41	0,89	2,37	3,14	2,58	0,43	0,50	0,22	0,18	100
C ₂	19,148	23,57	21,24	10,9	7,55	6,64	0,45	3,66	2,62	3,11	0,43	0,50	0,14	-	100
C ₃	20,27	25,01	19,85	9,54	7,75	6,74	0,75	3,21	2,85	2,80	0,44	0,50	0,08	0,14	100

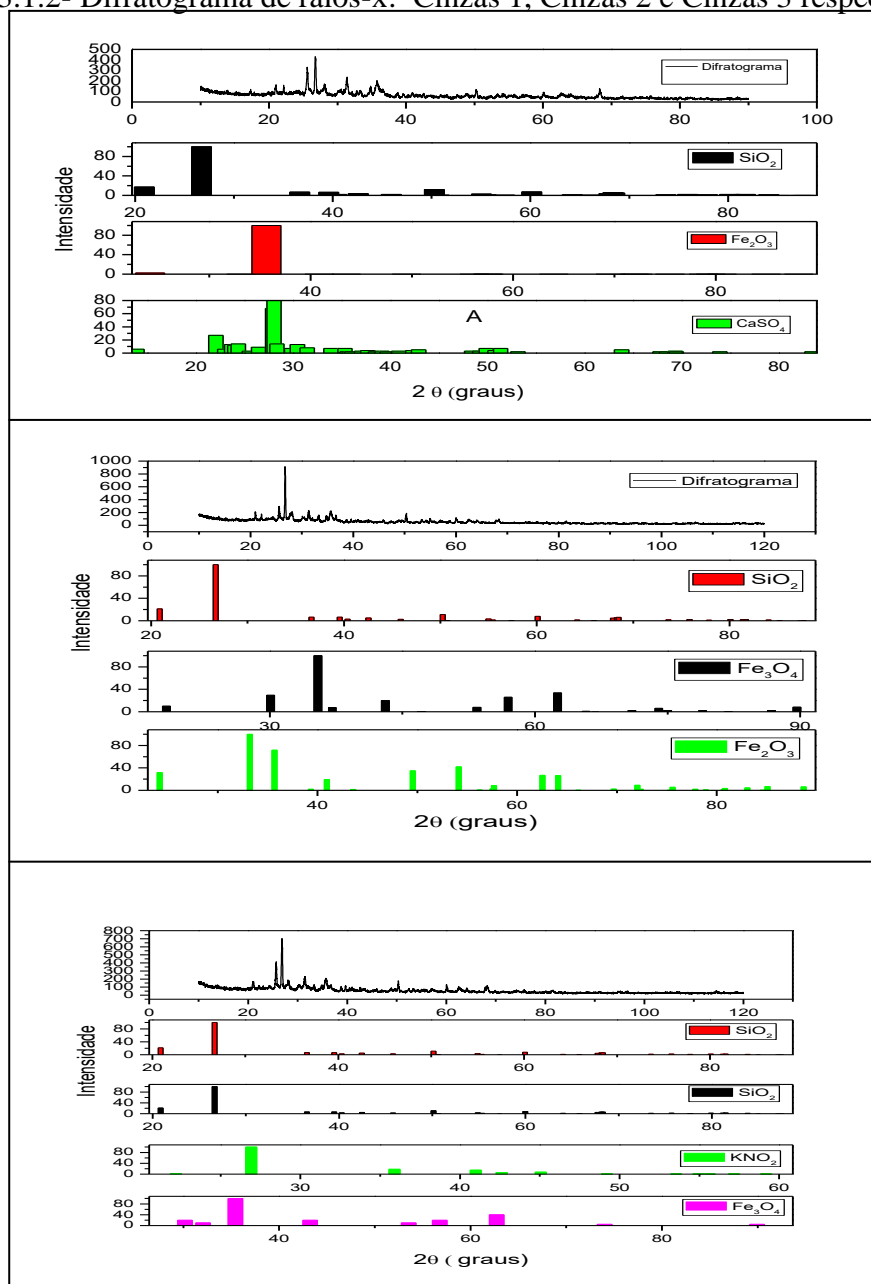
Fonte: Elaborada pela autora (2017).

5.3.1.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas foram obtidos para cada amostra de cinzas a partir de suas formas brutas e comparados com os difratogramas obtidos para as cinzas depois da adsorção dos íons metálicos. Os difratogramas de raios-X das cinzas antes e depois da adsorção dos íons

apresentam características de um material amorfo com picos largos (Figura 5.3.1.2). Isto decorre do fato das cinzas não terem sofrido nenhum tratamento prévio e a análise ter sido feita com a amostra no estado bruto. Utilizando o programa Xpert High Score Plus foram identificadas as fases: Sílica (SiO_2), Quartzo (SiO_2), Magnetita (Fe_3O_4), Hematita (Fe_2O_3) e sulfato de cálcio (CaSO_4)

Figura 5.3.1.2- Difratoograma de raios-x: Cinzas 1, Cinzas 2 e Cinzas 3 respectivamente.



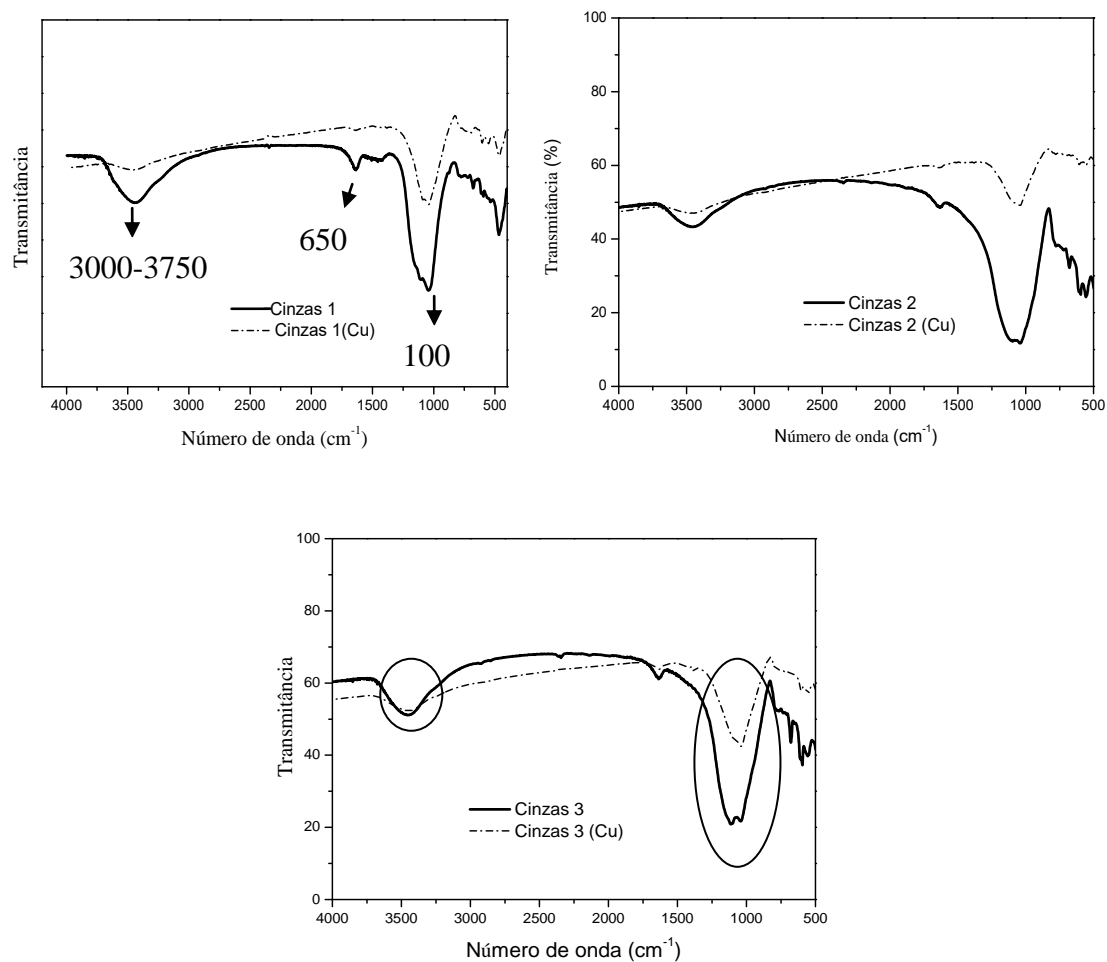
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

5.3.1.3 Espectrofotometria no infravermelho

A quimissorção e a troca iônica dependem principalmente dos grupos funcionais disponíveis presentes no adsorvente, podendo favorecer a adsorção de metais.

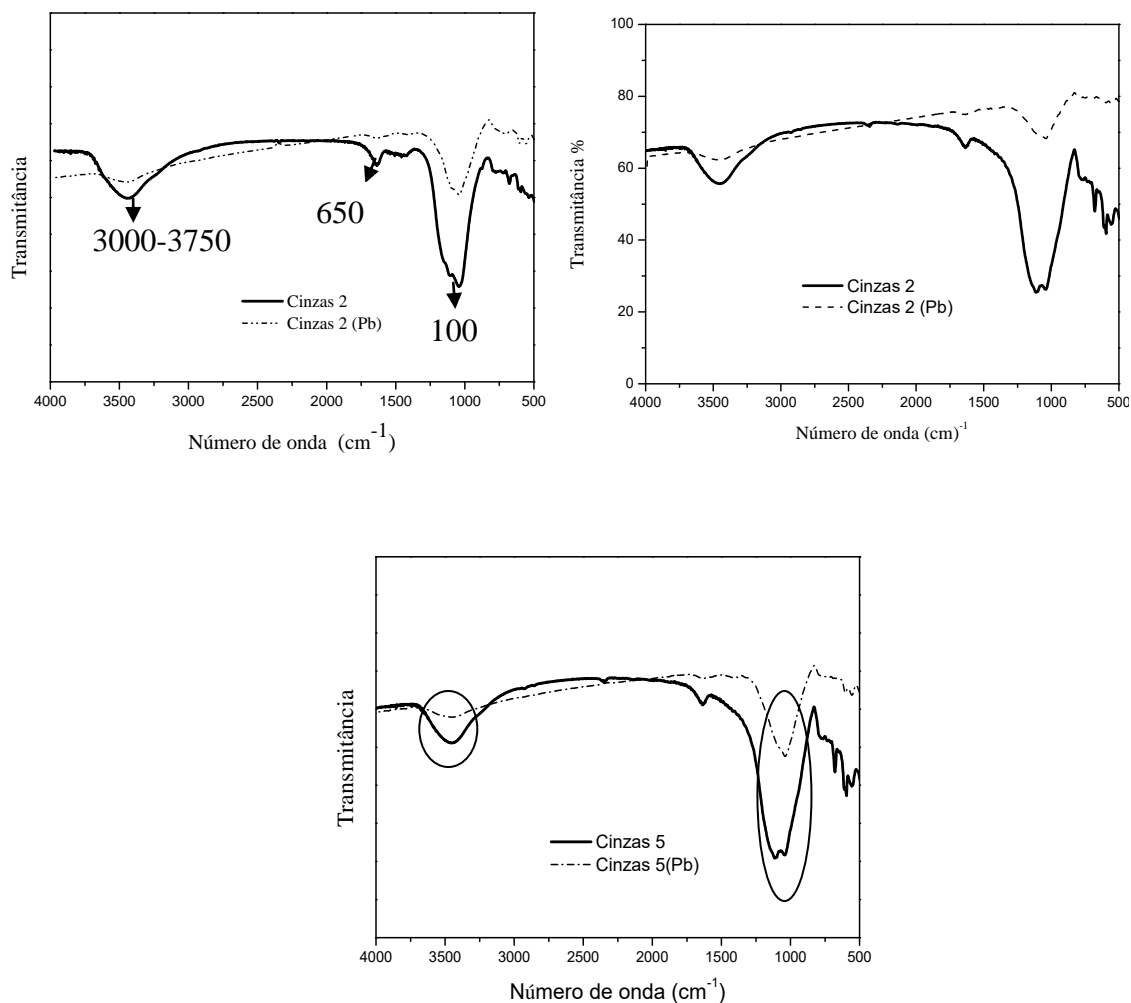
Com o objetivo de identificar os grupos funcionais constituintes do material adsorvente antes e após a calcinação, obtiveram-se os espectros de absorção dos materiais na região do infravermelho. Os espectros de FT-IR das cinzas antes e após a adsorção dos metais, conforme visto nas Figuras 5.3.1.3 e 5.3.1.3.1, mostram os picos de absorção que indicam a presença de diferentes tipos de grupos funcionais nos adsorventes.

Figura 5.3.1.3- Espectro de infravermelho das cinzas após adsorção de Cu (II).



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Figura 5.3.1.3.1- Espectro de infravermelho das cinzas após adsorção de Pb (II).



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Conforme observado nas Tabelas 5.3.1.1.1, 5.3.1.1.2 e 5.3.1.1.3, composta dos dados de fluorescência, todos espectros de infravermelho (Figuras 5.3.1.3 e 5.3.1.3.1) apresentam picos característicos da estrutura da sílica, tais como: uma banda larga entre 3750 e 3000 cm⁻¹, a qual é atribuída ao estiramento O-H dos grupos silanois e, também, à água remanescente fisicamente adsorvida; dois picos intensos relacionados aos estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) em 1200 e 1100 cm⁻¹; uma banda relacionada ao estiramento silanol Si-OH em 900 cm⁻¹; uma banda em 920 cm⁻¹, atribuída ao estiramento

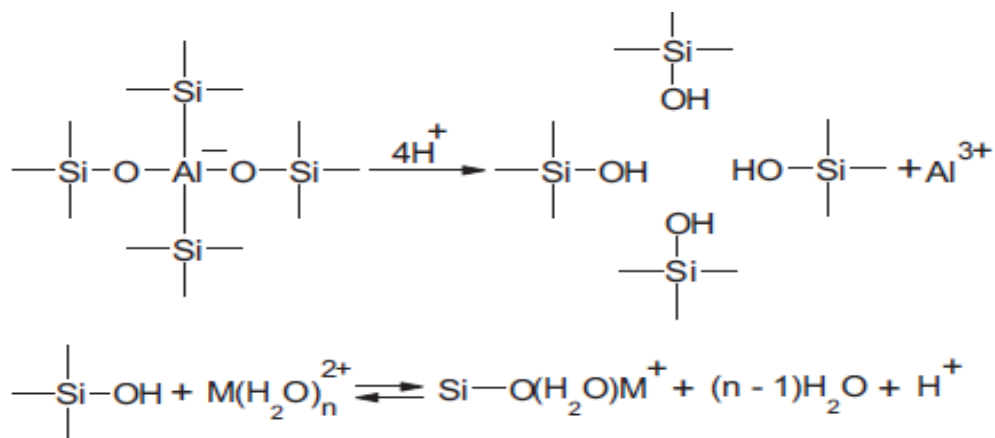
simétrico dos grupos siloxanos (Si-O-Si); um pico relacionado à vibração (O-Si-O) em 480 cm^{-1} e uma banda em torno de 1650 cm^{-1} , atribuída às vibrações angulares das moléculas de água. Esses valores encontrados concordam com os resultados da literatura para sílica gel (PRADO; FARIA, 2005).

Os gráficos mostram que a intensidade das bandas reduziram sua intensidade, o que pode ser atribuído à interação dos grupos silanois na superfície da sílica com os metais em estudo, possibilitando a interação do metal com os grupos presentes na superfície da sílica.

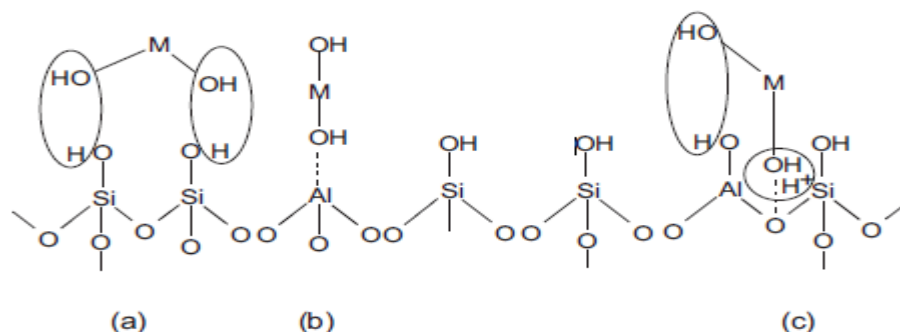
A sílica (SiO_2) consiste de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e de grupos silanóis (Si-OH) cobrindo sua superfície. Os grupos silanóis apresentam desigual distribuição de densidade eletrônica, o que faz com que os mesmos manifestem um comportamento de ácido fraco de Bronsted, sendo os responsáveis pela reatividade da sílica (UCHÔA, 2011).

Soco e Kalemekiewicz, 2013 *apud* Sarbak e Kramer-Wachowiak, 1997, descreveram que possivelmente a adsorção ocorre na superfície de 2CaOSiO_2 , onde há a interação das formas de hidrólise metálica com a superfície de uma maneira idealizada, ocorrendo das seguintes formas:

I) Em solução ácida:



II) Em soluções aquosas e alcalinas:



O modelo II descreve o processo de adsorção estudado. Ocorre a adsorção do íon M^{2+} em solução aquosa e em soluções alcalinas, onde M representa os íons metálicos bivalentes, ligados com o grupo hidroxila na forma de $M(OH)_2$. No modelo (a) a interação com o grupo hidroxila isolada localiza-se nos íons silicato, como resultado disso, o ocorre desidratação de duas partículas. A interação do grupo hidroxila delimitada com M^{2+} pode ser nos centros ácidos de Lewis (íons de alumínio com três coordenadas) (b) ou centros ácidos da interação de Bronsted com o grupo hidroxila (c), como resultado ocorre também a desidratação de duas partículas.

Gangoli et al. (1997) informaram que a superfície de sílica (SiO_2) pode apresentar uma afinidade considerável em relação aos íons metálicos, pois o íon central dos silicatos (Si^{4+}) tem uma afinidade muito forte com os elétrons; Portanto, os átomos de oxigênio que são ligados aos íons de silício têm uma baixa basicidade, fazendo com que a superfície da sílica atue como um ácido fraco.

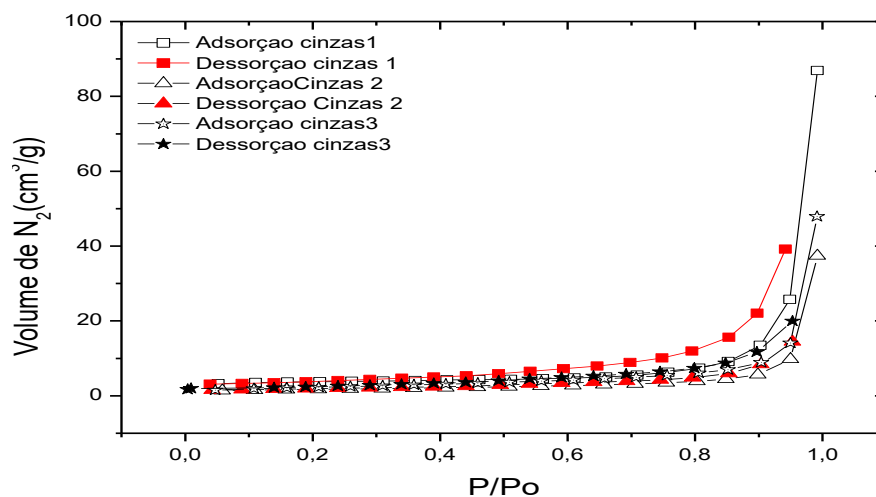
Visa et al. (2012) provaram que as cinzas volantes com composição de óxidos SiO_2 / Al_2O_3 acima de 2,4, apresentaram boas propriedades adsorventes.

5.3.1.4 Isoterma de adsorção-dessorção de N_2

A contribuição dos poros para a área superficial específica pode ser avaliada por meio de isotermas de adsorção de gás. Com isotermas de adsorção de N_2 em regiões de baixa pressão, é possível calcular a área superficial específica de um sólido, conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir a superfície em monocamada e a área ocupada pela molécula do gás (GREGG & SING, 1982).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as cinzas em estudo (Figura 5.3.1.4), assemelham-se às isoterma do tipo III e IV (GREGG; SING, 1982), característica de sólidos mesoporosos, tendendo a macroporoso associado a sua fraca adsorção em baixas pressões relativas. Apresenta discreta histerese, característica da isoterma do tipo IV que é associada à condensação capilar em materiais mesoporosos.

Figura 5.3.1.4- Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 das cinzas.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Os ensaios de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K permitiram calcular os principais parâmetros texturais de cada adsorvente (Tabela 5.3.1.4). Os parâmetros texturais confirmam a não porosidade do material em estudo, o que pode ser justificado pelas cinzas terem sido obtidas à altas temperaturas (800 ° C), além de serem originárias de um sub-resíduo orgânico.

Hsu et. al (2008) trabalhando com cinzas para remoção de cobre, encontraram uma área de BET similar ao do presente trabalho.

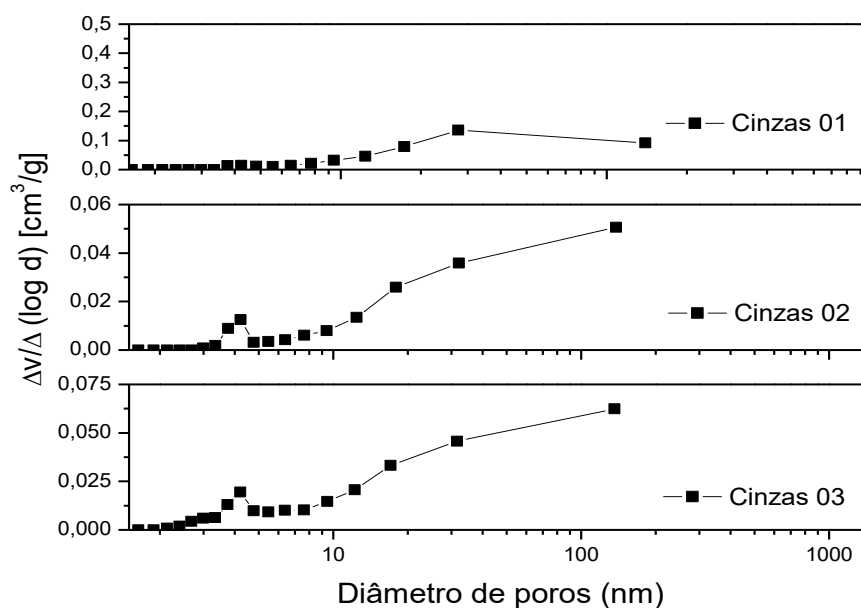
A Figura 5.3.1.4 apresenta as distribuições de tamanho de poros diferencial para as amostras, calculada pelo método BJH. A distribuição de tamanho de poros mostra uma estrutura meso e macroporosa, corroborando com a morfologia sugerida pelas isotermas de adsorção.

Tabela 5.3.1.4- Propriedades texturais dos materiais adsorventes

Adsorventes	Área superficial-BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
Cinzas01	11,8	0,13	45,7
Cinzas02	5,82	0,058	40,0
Cinzas03	8,31	0,074	36,0

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Figura 6.3.1.4.1- Distribuição de tamanho de poros calculada usando o modelo de adsorção



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

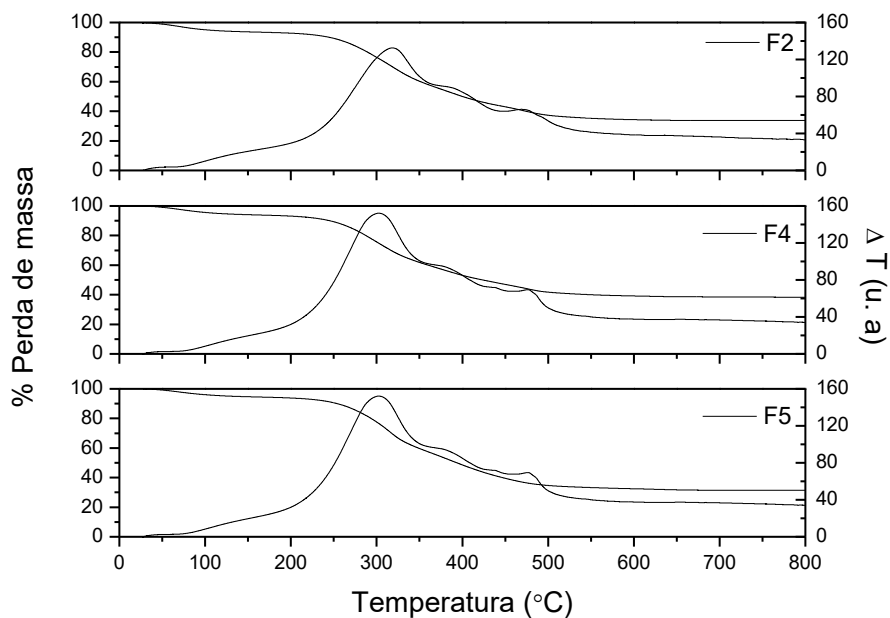
5.3.1.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Pelas curvas de DTA (Figura 5.3.1.5), pode-se notar a presença de picos endotérmicos referentes à água adsorvida (102 °C). As curvas de TG registradas em atmosfera oxidante (O₂) confirmam que o declive de massa próximo a 102 °C em todas as curvas é decorrente da perda de umidade.

Ocorrem picos exotérmicos entre 200 e 500 °C, próprios da combustão ou oxidação da matéria orgânica, com perda de peso constatável na termogravimetria. A cinza 1 teve uma perda de massa de aproximadamente 59%, enquanto as cinzas 2 e 3 tiveram uma perda de massa de aproximadamente 54%.

A análise de TG revelou que a maior porcentagem de perda de massa se deu em aproximadamente 300 °C e a perda total em 600 °C. Observa-se ainda que as cinzas apresentaram uma decomposição em três estágios. Isto sugere que as perdas de massas, associadas à saída de compostos voláteis e formação dos óxidos ocorrem em queimas diferentes, uma vez que a matéria prima é bem heterogênea.

Figura 5.3.1.5- Perfis de TGA e DTA dos precursores das cinzas



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

5.3.1.6 pH e Potencial de carga zero (PZC)

O pH é um parâmetro de fundamental importância no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato, segundo Toledo et al. (2005).

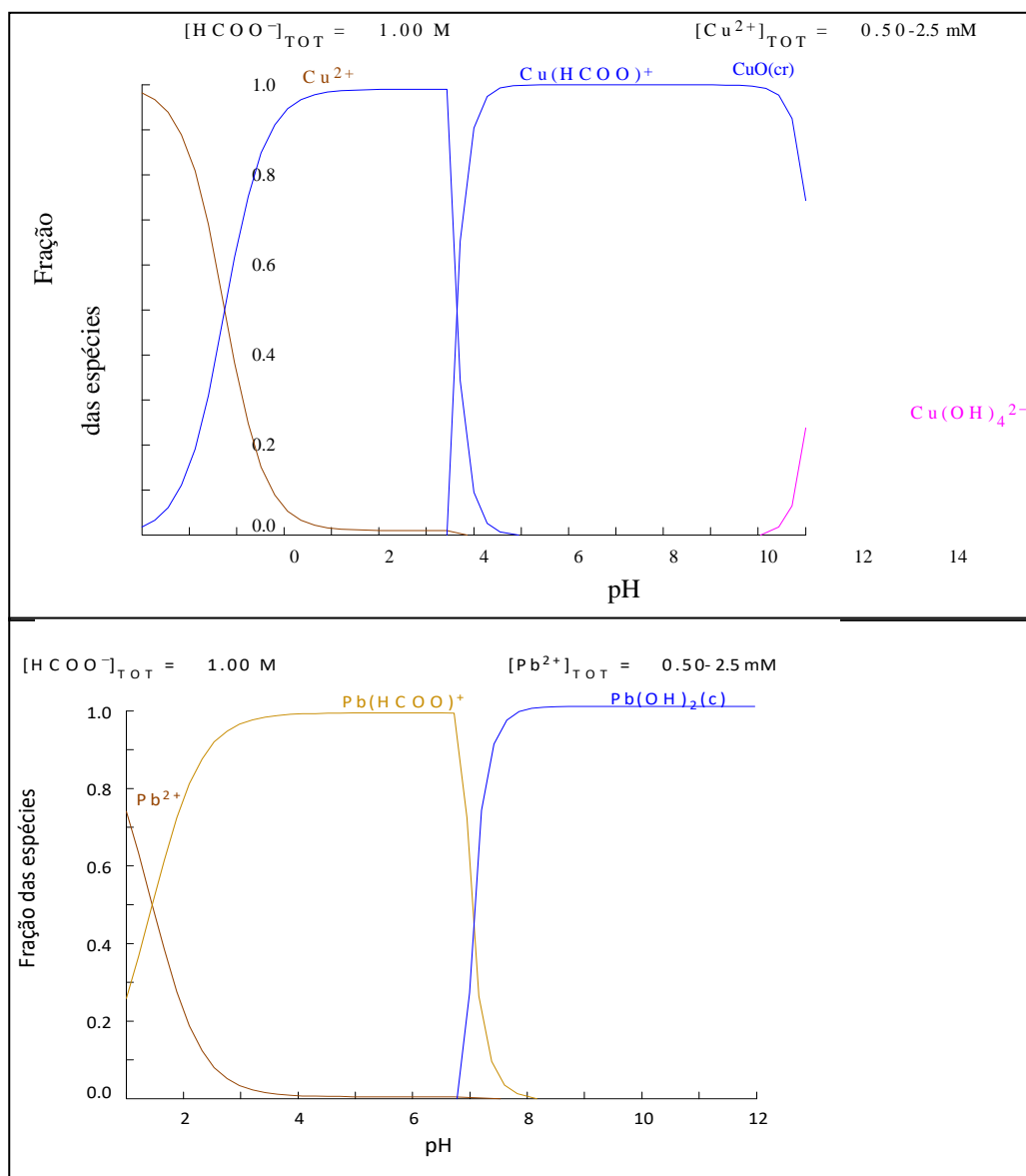
O conhecimento de pHPZC permite a hipótese sobre a ionização de grupos funcionais e as suas interações com espécies de metais em solução. pHs da solução maior do que pHPZC significa que a superfície adsorvente é carregada negativamente e pode interagir com espécies positivas de metal, enquanto pHs menores do que pHPZC, a superfície sólida é carregada positivamente e pode interagir com espécies negativas.

Todos os experimentos foram realizados em tampão acetato pH 5,0. A escolha se justifica pela competição dos prótons pelos sítios de adsorção do material. Ou seja, em pH menor do 4, há competição entre os íons hidrogênio e os metais pelo sítio ativo do adsorvente. Em pH entre 4-6 a concentração de íons hidrogênio diminui, favorecendo a adsorção de cobre e chumbo, pois a medida que o pH do meio aumenta, há predominância das cargas negativas na superfície do material, aumentando assim, a capacidade eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato. Em pH alcalino (entre pH's 7-14) pode ocorrer a precipitação dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} na forma de óxido ou hidróxido, diminuindo a concentração dos íons Cu^{2+} livre em solução.

De acordo com a distribuição de espécies metálicas em função do pH (Figura 5.3.1.6), na faixa de pH 3-5 predomina os íons moleculares $\text{Cu}(\text{HCOO})^+$ e $\text{Pb}(\text{HCOO})^+$, logo interações moleculares e eletrostáticas podem ocorrer, favorecendo sua participação ativa no processo adsorptivo, de modo que o pH escolhido está acima do pZC dos compostos dos íons metálicos Cu (II) e Pb (II).

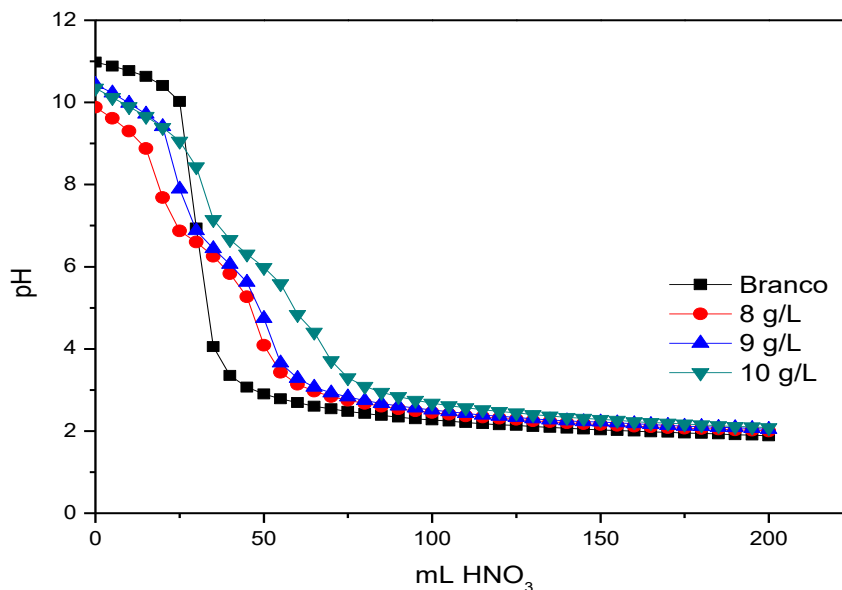
A Figura 5.3.1.6.1 mostra as curvas de especiação dos dois íons estudados em função do pH. Os diagramas de equilíbrio foram feitos no programa de química Medusa-Hidra. Percebe-se, portanto, que no pH que foram feitos os experimentos de adsorção (5,0), tem-se predominantemente cátions, sejam complexos formados pelos íons acetato ou íons metálicos livres.

Figura 5.3.1.6- Distribuição de espécies para o Cu (II) no sistema Cu(II)/HCOO⁻ e para o Pb(II)/HCOO⁻ em função do pH, respectivamente.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 5.3.1.6.1- Dados experimentais de titulação potenciôométrica de massa.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Pelo delineamento da Figura 5.3.1.6.1, o ponto de encontro das massas com o branco foi no pH 2, o que justifica muito bem a remoção dos íons cobre e chumbo pelas cinzas estudadas.

5.3.2 Testes de adsorção em batelada

Os testes de adsorção em batelada mostraram que as cinzas possuem capacidade de adsover cobre e chumbo. Sabendo que na composição das cinzas tem metais, foi necessário um estudo complementar de fotometria de chama para confirmar o mecanismo que rege o processo de adsorção. As Tabelas 5.3.2 e 5.3.2.1 apresentam os resultados de sódio/potássio (Na/K) e cálcio (Ca) para as soluções iniciais de cobre e chumbo e finais (após o processo de adsorção).

Tabela 5.3.2-Determinação de sódio e potássio (mg/g) nas soluções de cobre e chumbo antes e depois do processo de adsorção.

Concentração das soluções de cobre e chumbo (mM)	Concentração iniciais de Na/K (mg/g) (Cu ⁺²)	Concentração finais de Na/K (mg/g)(Pb ⁺²)	Concentração finais de (mg/g) Na/K (Pb ⁺²)	Concentração finais de Na/K (mg/g)(Pb ⁺²)
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2,5	1,0	1,0	1,0	1,0
5,0	1,0	1,0	1,0	1,0
8,0	1,0	1,0	1,0	1,0
10,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Tabela 5.3.2.1- Determinação de cálcio (mg/g) nas soluções de cobre e chumbo antes e depois do processo de adsorção.

Concentração das soluções de cobre e chumbo (mM)	Concentração de Ca (Cu ⁺²) inicial	Concentração de Ca final (Cu ⁺²)	Concentração de Ca final (Pb ⁺²)	Concentração de Ca final (Pb ⁺²)
1,0	53	92	52	90
2,5	56	92	52	85
5,0	58	93	51	85
8,0	58	93	51	86
10,0	58	93	51	86

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Observa-se que as concentrações de Na/K sempre permaneceram constantes antes e depois do processo de adsorção, mostrando que não ocorreu troca iônica por esses metais. Mas, que as concentrações de cálcio variaram antes e depois do processo de adsorção, houve um aumento de concentração de cálcio após o processo de adsorção, o que confirma as hipóteses com relação à troca catiônica do cálcio presente na superfície das cinzas com os íons cobre e chumbo em solução.

5.3.2.1 Delineamento experimental

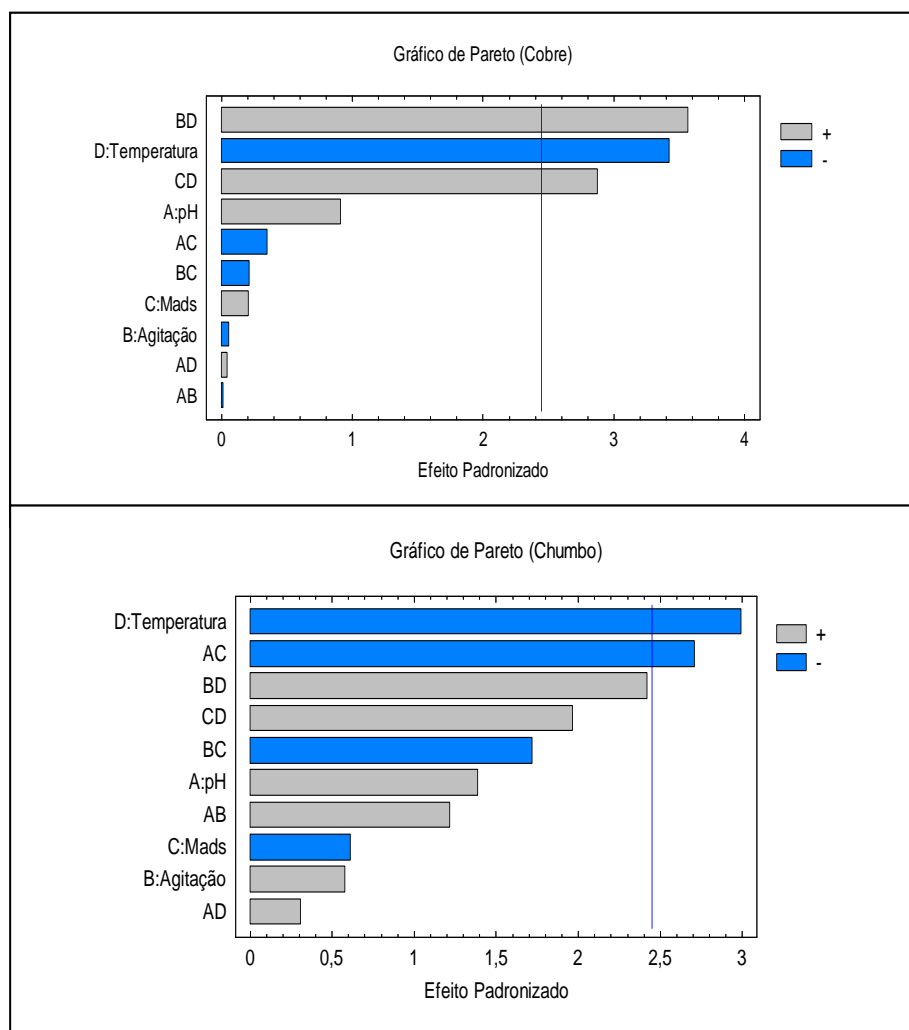
A matriz dos experimentos e as respostas encontradas (quantidade adsorvida) obtidas pelo planejamento fatorial com 19 ensaios (quatro fatores em dois níveis) estão representados na

Com os resultados obtidos pelo Statgraphic Centurion XV, foram gerados os diagramas de Pareto para cada metal nas cinzas em estudo, com intervalo de confiança de 95%, os quais são mostrados na Figura 5.3.2.1.

De acordo com os resultados obtidos, os efeitos do pH e da massa de adsorvente não foram significativos para nenhum dos metais avaliados. Mas, percebe-se que o aumento de pH favorece a quantidade adsorvida do cobre e chumbo.

Os gráficos de Pareto revelaram que a influência da temperatura é bem superior aos demais fatores dos metais analisados. Esse fator influenciou negativamente os íons cobre e chumbo e o valor ótimo encontrado foi 30°C para os metais em estudo.

Figura 5.3.2.1.1- Diagrama de Pareto do Planejamento fatorial para os íons Cu(II) e Pb(II).

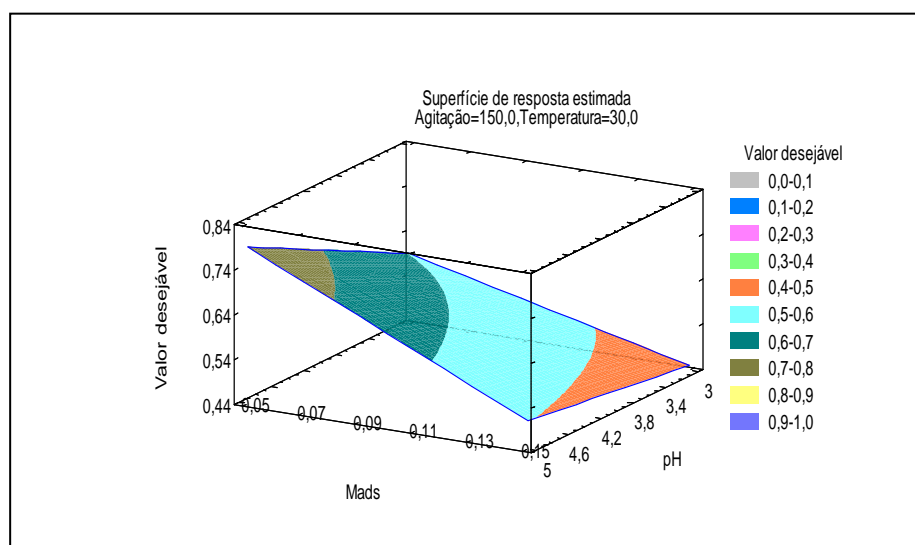


Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Fazendo a otimização dos dados, visando encontrar os fatores ótimos para os metais estudados, observou-se pelo gráfico de superfície de resposta que, novamente a temperatura teve maior influência sobre a resposta. Então optou-se por manter a temperatura em 30 ° C, mais significativo, e a agitação em 150 rpm, menos significativo. Os resultados apresentados na Figura 39 revelam que para qualquer que sejam as condições testadas de massa entre 0,05 e 0,07 e pH entre 4,2 e 5,0, a resposta será sempre a mesma. Por isso, optou-se por utilizar a

massa de 0,07 g e o pH 5,0, baseado na condição ótima dada e nas revisões de literatura em que a massa contribui para o processo de adsorção e que o pH até 5,5 é o melhor para os metais em estudo.

Figura 5.3.2.1.2- Superfície de resposta para os metais Cu(II) e Pb(II) para os valores fixados de agitação (150 rpm) e temperatura (30° C).

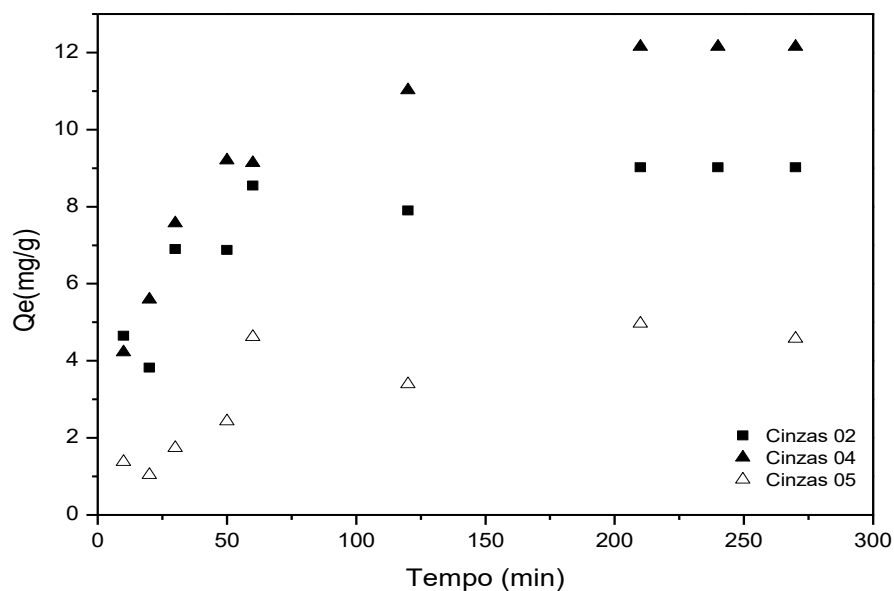


Fonte: Elaborado pela autora (2017)

5.3.2.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato (soluto) da fase líquida em relação ao tempo. Esse processo envolve a transferência de massa de um ou mais solutos contidos em uma fase líquida externa para o interior da partícula do adsorbente, onde eles deverão migrar através dos macroporos ou microporos até as regiões mais interiores da partícula. Neste estudo uma solução de íons metálicos binária foi utilizada e o tempo de equilíbrio de adsorção dos metais nas cinzas foi de aproximadamente 1 hora (Figura 5.3.2.2).

Figura 5.3.2.2- Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu (II) e Pb (II) nas cinzas (Condições de teste: solução aquosa binária de 200 mg/L; pH = 5).



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Para sugerir o principal mecanismo envolvido na adsorção dos íons estudados foram aplicados os modelos mais frequentemente utilizados na literatura: Equação cinética de Lagergren, também chamada de pseudo-primeira-ordem e Equação de Ho (conhecida como pseudo-segunda-ordem).

Os valores de q_{exp} e os valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem estão listados na Tabela 5.3.2.2

Considerando a proximidade entre os valores de capacidade de adsorção experimental (Q_e) e a capacidade de adsorção teórica (Q_t), bem como o maior valor de R^2 como indicação do melhor ajuste, foi encontrado que o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem (Figura 5.3.2.2.1) melhor representou os dados para os íons Cobre e Chumbo.

Tabela 3- Constantes de velocidade das equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção dos metais Cu (II) e Pb (II).

Modelos Cinéticos	Parâmetros	Íons metálicos	
		Cu(II)	Pb (II)
Pseudo-primeira ordem	q_{exp} (mg g ⁻¹)	9,02	78,41
	q_{cal} (mg g ⁻¹)	5,28	19,6
	k_1 (min ⁻¹)	0,023	0,011
	R^2	0,58	0,61
Pseudo-segunda ordem	q_{cal} (mg g ⁻¹)	9,02	78,42
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,007	0,0037
	R^2	0,93	0,99

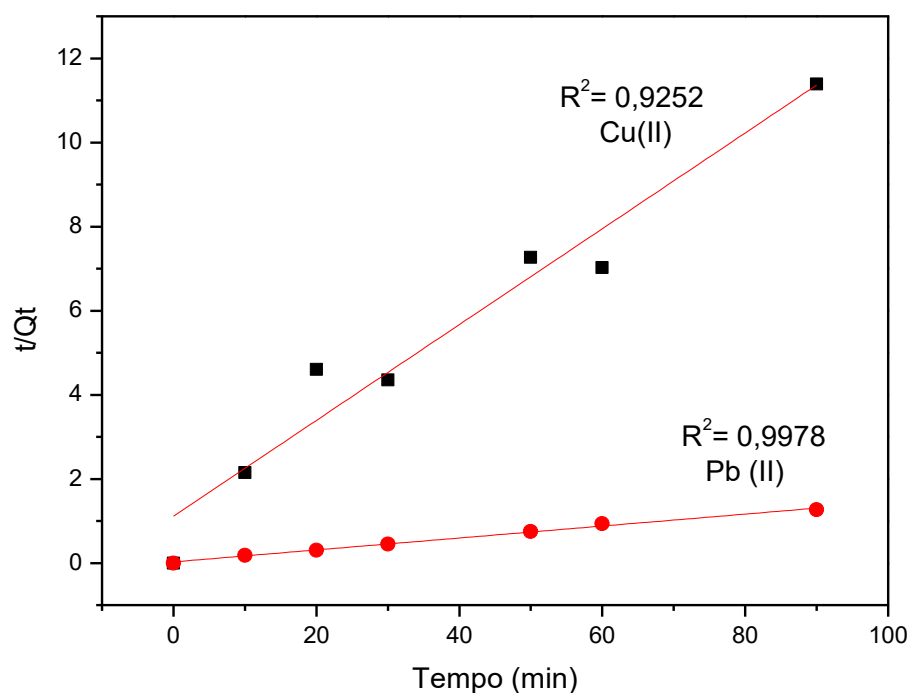
Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

O modelo de pseudo-segunda-ordem também fornece a constante de velocidade cinética, k_2 , e essa constante merece atenção. Do ponto de vista cinético, teoricamente o adsorbato que possuir maior constante quer dizer que a reação com o adsorvente é rápida. Pode-se observar pelos dados da Tabela 5.3.2.2 que a constante de pseudo-segunda-ordem (k_2) do chumbo é menor do 41 apresenta as curvas cinéticas de pseudo- segunda-ordem para a adsorção de cobre e chumbo.

O valor da constante cinética de segunda ordem (k_2) de cobre (II) concorda com os valores encontrados Hsu et al. (2008), em que, trabalhando com cinzas brutas e modificadas encontraram um melhor ajuste para seus resultados experimentais, utilizando o modelo de pseudo-segunda-ordem. Os valores encontrados encontram-se na faixa de 0,0027 - 0,026.

Matouq et al. (2015) no estudo de remoção de metais cobre, níquel, crômio e zinco com poda de moringa encontraram uma quantidade experimental adsorvida de cobre (II) de 6,16 mg/g.

Figura 5.3.2.2.1-Curva cinética de pseudo-segunda-ordem para adsorção de Cu (II) e Pb(II).



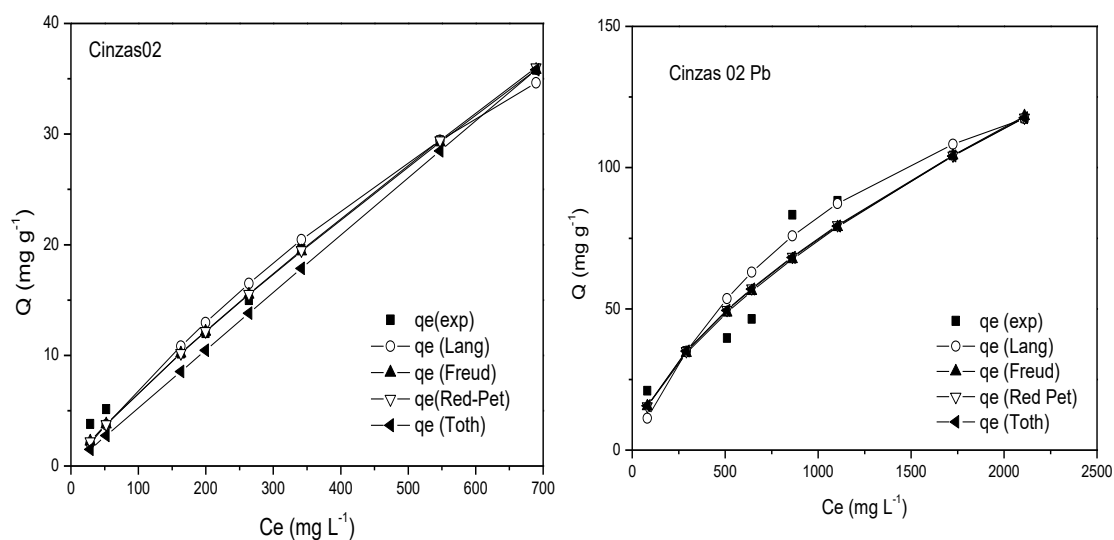
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

5.3.2.3 Adsorção de Cu (II) e Pb (II) em cinzas de lodo

5.3.2.3.1 Adsorção de metal em solução monocomponente

Na Figura 5.3.2.3.1 tem-se a comparação gráfica dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Toth por análise de regressão não-linear para os íons Cu^{+2} e Pb^{+2} .

Figura 7- Isotermas de adsorção da cinza 02 comparando os resultados experimentais monoelementares preditos pelos diferentes modelos de isotermas para cobre e chumbo, respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Quando comparadas as isotermas de adsorção, observa-se que os dados experimentais se ajustaram bem, o que confirma os dados apresentados (Figura 5.3.2.3.1 e Tabela 5.3.2.3.1). Os parâmetros de Langmuir, Freundlich, Toth e Redlich Peterson calculados por análise de regressão não-linear, obtidos juntamente com a função erro, são listados na Tabela.

Tabela 5.3.2.3.1- Isotermas de adsorção das cinzas 02 comparando os resultados experimentais monoelementares preditos pelos diferentes modelos de isotermas para cobre e chumbo.

Modelo de Isoterma	Parâmetros de Equilíbrio	Adsorção do Cu(II)	Adsorção do Pb (II)
Langmuir	Q _{máx}	112,44	188,96
	K _L	0,00063	0,00078
	R ²	0,98	0,94
	ERRSQ	74	222,6
	R _L	0,70-0,99	0,43-0,95
Freundlich	K _F	0,120	0,99
	1/n	0,87	0,62
	R ²	0,94	0,94
	ERRSQ	60,1	542
Toth	K _T	1,77	1,14
	a _T	500	9,96
	t	2,05	2,54
	R ²	0,90	0,94
	ERRSQ	45,7	543
Redlich Peterson	k _{RP}	0,093	1,10
	a	0,32	0,42
	b	0,119	0,76
	R ²	0,93	0,93
	ERRSQ	62,5	540

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Observa-se, pelos dados de isotermas apresentados, que a aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos teóricos utilizados revela, com base no valor do coeficiente de correlação, R^2 , que a isoterma de Langmuir melhor descreve o mecanismo de adsorção para o íon Cu (II) e que as isotermas estudadas descreveram bem o mecanismo de adsorção do Pb (II) nesse sistema monocomponente.

Os baixos valores de RL ($RL < 1$) para os dois metais demonstram que o comportamento de adsorção da cinza é favorável. Os baixos valores de RL também indicam que a adsorção tende a ser facilmente reversível ($RL = 0,40 - 0,99$). Os valores obtidos nesse estudo concordam bem com os valores obtidos no estudo de Hossain, et al., 2014.

Observa-se na Tabela 5.3.2.3.1 que as capacidades máxima de adsorção calculadas foram 112,44 e 188,96 mg/g para os íons Cu^{+2} e Pb^{+2} , respectivamente. Os valores preditos se aproximaram dos valores experimentais, que foram 118,60 e 189,64 mg/g para os íons Cu^{+2} e Pb^{2+} .

A capacidade de adsorção ter seguido a ordem $Pb^{+2} > Cu^{+2}$, pode ser justificada pela relação entre a capacidade de adsorção e o raio iônico do metal observado ($Cu = 73$, $Pb = 77,5$ nm), uma vez que o raio iônico do metal geralmente influencia na sua capacidade máxima de adsorção (quanto maior o raio iônico, maior a capacidade máxima de adsorção do metal).

A isoterma de Freundlich é função de dois parâmetros, k e o expoente $1/n$. Segundo (Sposito, 1989), o valor de n do modelo está relacionado com a distribuição de sítios energéticos. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor o valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Os valores de n para esses ensaios foram de 1,15 e 1,61, superiores a um, indicando a presença de sítios energéticos. Esses valores coincidem com os valores de R_L , confirmando uma adsorção favorável.

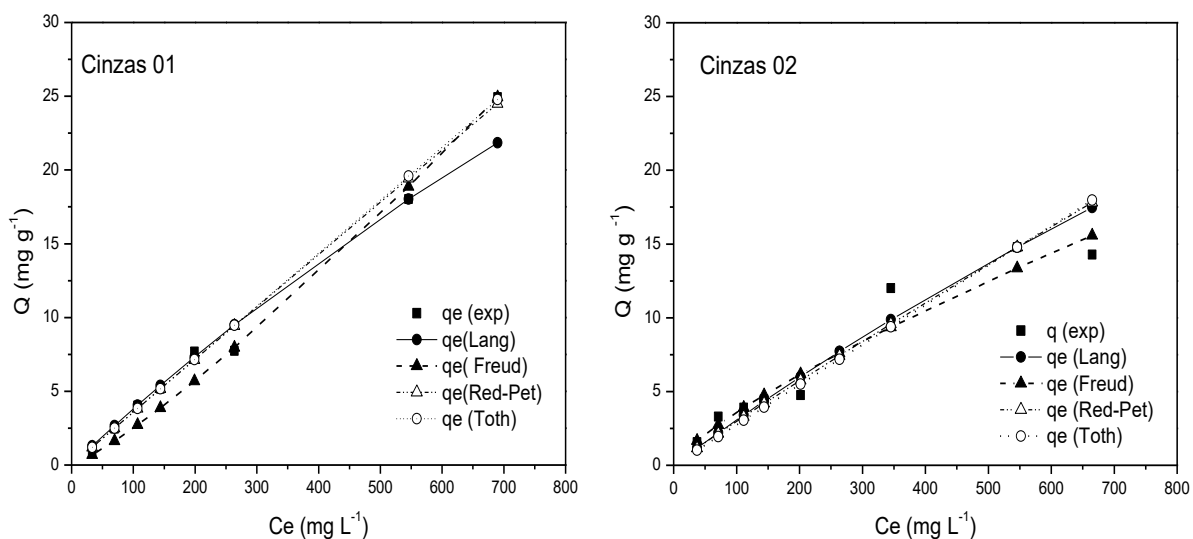
Hsu et al. (2008) estudaram a adsorção de íons Cu^{2+} em cinzas de carvão, bruta e modificada em forno mufla a $600^\circ C$ por 4 horas e obtiveram uma capacidade de adsorção duas vezes maior do que a encontrada nesse estudo.

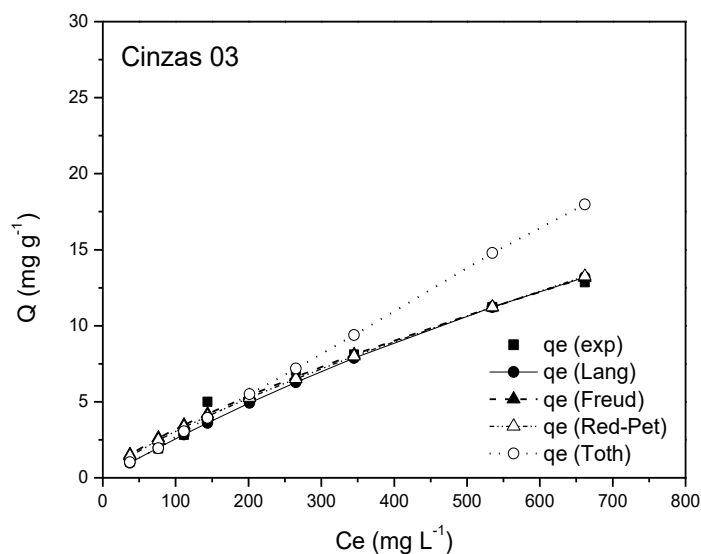
5.3.2.3.2 Adsorção de metais em solução binária

A Tabela 5.3.2.3.2 apresenta as constantes das isotermas de adsorção de chumbo e cobre em solução binária nas cinzas obtidas pelos modelos de isotermas como função da temperatura e da massa de adsorvente.

Nas Figuras 5.3.2.3.2 e 5.3.2.3.1 temos a comparação gráfica dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Toth por análise de regressão não - linear para os íons Cu^{+2} e Pb^{+2} .

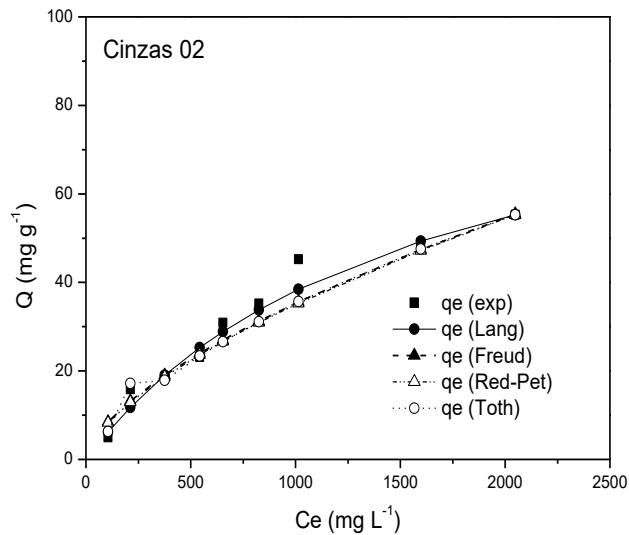
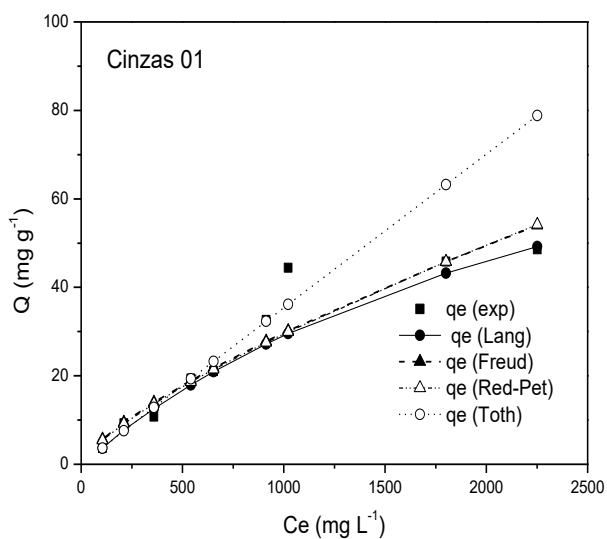
Figura 5.3.2.3.2- Isotermas de adsorção das cinzas comparando os resultados experimentais das soluções binárias preditos pelos diferentes modelos de isotermas para Cobre.

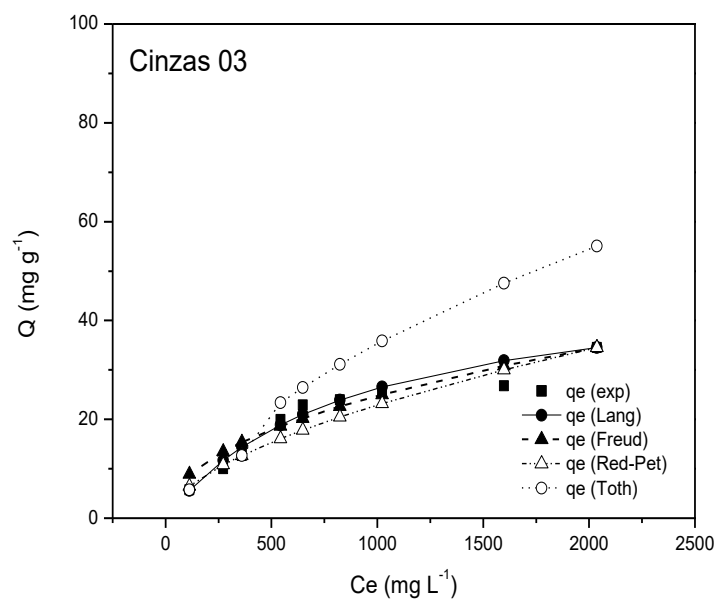




Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Figura 5.3.2.3.1 - Adsorção das cinzas comparando os resultados experimentais das soluções binárias com os preditos pelos diferentes modelos de isotermas para Chumbo.





Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Tabela 5.3.2.3.2 - Constante das isotermas de adsorção de chumbo e cobre em solução binária nas cinzas obtidas pelos modelos de isotermas como função da temperatura, T= 28°C e massa de adsorvente = 0,07g.

		Cu/C1	Cu/C2	Cu/C3	Pb/C1	Pb/C2	Pb/C3
Langmuir	Q _{máx}	105	103	50	102	100	50
	K _L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	R ²	0,97	0,93	0,98	0,96	0,98	0,99
	ERRSQ	13,40	17,90	2,80	93,50	53,20	39,30
	R _L	0,80-0,99	0,86-0,98	0,77-0,98	0,65-0,95	0,49-0,93	0,39-0,90
Freundlich	K _F	0,04	0,10	0,10	0,18	0,45	0,98
	1/n	1,0	0,80	0,80	0,70	0,60	0,50
	R ²	1,0	0,94	0,98	0,97	0,97	0,91
	ERRSQ	8,85	13,05	0,42	68,04	56,60	57,50
Toth	K _T	0,04	0,03	0,03	0,06	0,95	1,91
	At	300	500	502	500	309	308
	T	30	50	57	10	2	1,60
	R ²	0,99	0,84	0,84	0,98	0,90	0,93
	ERRSQ	5,1	24,3	24,4	1296	220	47
Redlich-Peterson	K _{RP}	0,79	0,14	0,30	0,22	0,30	0,15
	a	1E-11	0,3	0,46	0,3	0,46	1E-11
	b	0,04	1,00	1,00	0,03	1,00	0,20
	R ²	0,98	0,91	0,88	0,88	0,99	0,80
	ERRSQ	5,8	13,1	199,4	269	0,00	0,00

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos teóricos utilizados revela, com base nos valores do coeficiente de correlação, R^2 , apresentados na Tabela 5.3.2.3.2, que as isotermas descrevem adequadamente o mecanismo de adsorção em sistemas binários.

De acordo com a Tabela 5.3.2.3.2 observa-se que a capacidade de adsorção dos íons Cu^{+2} foi semelhante à capacidade de adsorção do íon Pb^{+2} para as cinzas em estudo. Esse comportamento pode indicar uma competição dos íons cobre pelos sítios de adsorção dos íons chumbo, diminuindo assim a sua capacidade de adsorção do sistema monoelementar de 189 mg/g para 100 mg/g de Pb^{+2} do sistema binário.

Os resultados encontrados nesse estudo não corroboram com os encontrados por Hossain et al. (2014), que apontam que a capacidade de adsorção dos íons Pb^{+2} e Cu^{+2} nos sistemas simples e binário foram similares, não havendo assim competição pelos sítios de adsorção do metal. As Tabelas 5.3.2.3.2.1 e 5.3.2.3.2.2 mostram a comparação entre os resultados deste trabalho com os outros da literatura.

Tabela 5.3.2.3.2 .1- Parâmetros de Langmuir para adsorção de Cu (II) para vários adsorventes em soluções multicomponentes.

Adsorvente	pH	T (°C)	Efluente	Q _{máx} (mg/g) de Langmuir para Cu (II)	Referência
Cinzas brutas	5,0	28	Solução aquosa de Cu ⁺² e Pb ⁺²	50-105	Presente trabalho
Cinzas brutas	5,2	20	Solução sintética de Cu ⁺²	9,451-9,677	Wu et al. 2012
Cinzas brutas	5,0	25	Solução sintética de Cu ⁺²	207,3	Wang e Wu, 2006
Ulva fasciata sp	5,0	30	Solução aquosa de Cu ⁺² e Pb ⁺²	26,88	Kumar, 2006.
Cinzas modificadas	5,0	30-60	Solução aquosa de Cu ⁺²	76,7-249,1	Hsu et al. 2008
Moringa	-	20	Solução sintética de Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ⁺³ e Zn ⁺²	6,07	Matouq et al. 2015
Resíduo de repolho	6,5	20	Solução binária de Cu ⁺² e Zn ⁺²	7,140	Hossain et al. 2014
Zeólita de cinzas de Carvão	-	25	Solução aquosa de Zn ⁺² , Cd ⁺² e Pb ⁺²	127	Fungaro et al. (2010)

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Tabela 5.3.2.3.2.2 - Parâmetros de Langmuir para adsorção de Pb (II) para vários adsorventes em soluções multicomponentes.

Adsorvente	pH	T(°C)	Efluente	Q _{máx} (mg/g) de Langmuir para Pb (II)	Referência
Cinzas brutas	5,0	28	Solução aquosa de Cu ²⁺ e Pb ²⁺	50-105	Presente trabalho
Cinzas brutas	5,0	25	Solução sintética de Pb ²⁺ e Ni ²⁺	-250	Shyam et al. (2013)
Nanocompósito (Fe ₃ O ₄ /Montimorilite)	5,0	25	Solução sintética de Cu ²⁺ , Pb ²⁺ e Ni ²⁺	263, 15	Kalantari et al. (2015)
Cinzas em pellets	7,0-8,0	25	Solução sintética de Pb ²⁺ , Zn ²⁺ e Cr ³⁺	8,5	Papandreou et al. (2011)
Nanoestrutura de óxido de Cobre	6,5	25	Solução aquosa de Pb ²⁺	115-125	Farghali et al. (2013)
Resíduo de Repolho	6,0	25	Solução sintética Pb ²⁺ e Zn ²⁺	42,942	Hossain et al. (2014)

Fonte: Elaborada pela autora (2017).

5.4 Conclusões

Este estudo revelou que as cinzas obtidas de lodo de fossa séptica demonstraram uma boa capacidade de remoção para os íons cobre e chumbo nas soluções aquosas. Além de ser um material que pode ser facilmente reaproveitado, pelo lodo ser muito abundante. Condições ótimas de adsorção dos íons Cu (II) e Pb (II) foram estabelecidas e pode-se observar um aumento da capacidade de adsorção dos metais com o aumento do pH.

A cinética de equilíbrio seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem, com base na proximidade entre os valores de capacidade de adsorção experimental (Q_e) e a capacidade de adsorção teórica (Q_t), bem como no maior valor de R^2 como indicação do melhor ajuste. Os modelos de isotermas de Freundlich, Toth e Redlich-Peterson se ajustaram razoavelmente aos dados experimentais do sistema monocomponente e binário.

A isoterma de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais nos sistemas estudados e deu o melhor R^2 para o íon cobre.

As cinzas apresentaram significativa capacidade de remoção dos metais nos adsorventes. A capacidade de remoção dos metais para o sistema monocomponente seguiu a ordem Pb (II) > Cu (II). No sistema binário, os íons Cu (II) e Pb (II) tiveram aproximadamente a mesma capacidade de adsorção.

Portanto, as cinzas obtidas são adsorventes eficientes e baratos para remoção de cobre (II) e chumbo (II) das soluções aquosas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os lodos de esgoto são reconhecidos como tendo alto potencial de energia para o desenvolvimento sustentável, uma vez que é fonte de material gorduroso com potencial para produção de biocombustíveis. Portanto, foi possível através de diferentes dispositivos de tratamento de esgoto doméstico, obter biodiesel, bio-óleo, gás, biocarvão e cinzas.

O biodiesel foi obtido a partir da reação de transesterificação in situ. Esse processo eliminou a necessidade de separar e extrair os lipídios e ácidos graxos contidos no lodo, uma vez que o ácidos graxos, contendo lipídios foram simultaneamente extraídos e esterificados. O bio-óleo, o gás e o biocarvão foram gerados no processo de pirólise do lodo de fossa séptica. O bio-óleo e o gás deram partida no motor para cortar grama (2T), confirmando suas propriedades como bio-combustíveis.

As cinzas geradas no processo de extração do óleo do lodo de esgoto foi utilizada como adsorvente para remoção de metais tóxicos de soluções aquosas de metais, objetivando sua aplicabilidade na remoção de poluentes de águas residuais.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES A. C.; GUARINO, A. W. S.; Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quím. Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

ALAMINO, R. C. J. **Utilização de lodo de esgoto como alternativa sustentável na recuperação de solos degradados: Viabilidade, avaliação e biodisponibilidade de metais**. 2010, 221 f. Tese de Doutorado em Ciências – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ALHAMED, Y.A., BAMUFLEH, H.S. 2009. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂. **Fuel**, v. 88, p.94, 2009.

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

ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BARBARIAS, I.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 173-183, 2015.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do Tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Annual book ASTM standards**. Water and environmental technology. American: Copyright by American Society for Testing and materials, 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D6751). **Annual book ASTM standards**. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D7544). **Annual book ASTM standards**. Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel, 2012.

ANP - **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. RESOLUÇÃO Nº 30, de 23.06.2016 - DOU 24.06.2016. Disponível em: <www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898>. BRASIL. Presidência da República. Lei nº 13.263, de 23 de Março de 2016.

ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. ABNT NBR 8160: Sistemas prediais de esgoto sanitário Projeto e execução. Set 1999.

BARROS, A.A.C. **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção do Biodiesel a Partir de Gorduras das Fossas Sépticas.** Disponível em: <http://www.ldps.furb.br/pesquisa_e.htm> Acesso em: 13 de Mar. 2003.

BENIPAL, N.; QI, J.; JOHNSTON, P. A.; GENTILE, J.C.; BROWN, R.C.; LI, W. Direct fast pyrolysis bio-oil fuel cell. **Fuel**. v.185, n.1, p.85–93, december, 2016.

MAHER, K. D.; BRESSLER D. Catalytic esterification of oleic acid over SO42-/MCM-41 nanostructured Materials. **Materials Sciences and Applications**, v.2 n.6, Jun, 2011.

BOOCOCK, D.G.B. et al. Fuels and chemicals from sewage sludge: 1. The solvent extraction and composition of a lipid from a raw sewage sludge. **Fuel**, v.71, n. 11, p.1283-1289, 1992.

BORGES, F.; SELLIN, N.;MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Química Nova**, v.17, p. 27 – 32, jan. – dez. 2008.

BORICHA, A. G., MURTHY, Z. V. P. Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent, **Separation and Purification Technology** v. 65, p. 282–289, 2009.

BROWN, T.R., THILAKARATNE, R., BROWN, R.C., HU, G. Techno-economic analysis of biomass to transportation fuels and electricity via fast pyrolysis and hydroprocessing. **Fuel**, v.106, p.463–469, 2013.

BUDINOVA, T. ; SAVOVA, D. ; TSYNTSARSKI, B.; ANIA, C.O.; CABAL, B.; PARRA, J.B.; PETROV, N. Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions, **Appl. Surf. Sci.** v. 255, p. 4650–4657, 2009.

CAO, J.P., XIAO X.B., ZHANG S.Y., ZHAO X.Y., SATOK, OGAWA, Y. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste. **Bioresour Technol.**, v.102, p.2009-2015, 2011.

CEARÁ. FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL DO CEARÁ (NUTEC). **Biopeixe**: Produção de biodiesel a partir do beneficiamento da gordura de vísceras de peixe em mini-usinas automatizadas. Fortaleza, 2008.

COSTA FILHO, E. H. **Estudo da produção enzimática de biodiesel utilizando óleo residual e etanol.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357 – Dispõe sobre a classificação sobre os corpos de água de diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 18 de março de 2005.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable & sustainable energy reviews**, Ed. Elsevier, n. 11, p. 1056 – 1086, 2007.

CLARCK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir de torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

CRITTENDEN, B. E.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology and Design**. 1 ed. 288 p, 1998.

DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v.56, p.91-106, 2004.

DUFRECHE, S., HERNANDEZ, R., FRENCH, T., SPARKS, D., ZAPPI, M., ALLEY, E. Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v.84, p.181–187, 2007.

DIAS, F. P. **Aproveitamento de vísceras de tilápia para a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MELO, DIEGO Q. ; VIDAL, CARLA B. ; DA SILVA, ANDRÉ LEANDRO ; TEIXEIRA, RAIMUNDO N. P. ; RAULINO, GISELLE SANTIAGO CABRAL ; MEDEIROS, THIAGO C. ; FECHINE, PIERRE B. A. ; MAZZETO, SELMA ELAINE ; DE KEUKELEIRE, DENIS ; NASCIMENTO, RONALDO F. . Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. **Journal of Applied Polymer Science (Print)**, v. 131, p. n/a-n/a, 2014.

DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; LI, Z.; TAN, X.; HUANG, X.; ZENG, G.; ZHOU, L.; ZHENG, B. Biochar to improve soil fertility. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 36, n. 2, p. 1-18, 2016.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S.; Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **J. Hazard. Mater.**, v. 150, p. 737, 2008.

ENCINAR, JOSÉ M.; PARDAL, ANA; SÁNCHEZ, NURIA. An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel. **Fuel**, v. 166, p.51-58, fev. 2016.

EHIMEN, E.A.; SUN, Z.F.; CARRINGTON, C.G. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. **Fuel**, v. 89, n. 3, p.677-684, mar. 2010.

EN14214 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION): Automotive Fuels - fatty Acid methyl esters (Fame) for diesel Engines - Requirements and test methods, 2008.

EPA. Causes of climate change, (<https://www.epa.gov/climate-change-science/causes-climate-change>, 2016. Acessado 14 Outubro, 2016..

FAN, H.; ZHOU, H.; WANG, J.; Pyrolysis of municipal sewage sludges in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 1151–1158, 2014.

FANG, S.; YU, Z.; LIN, Y.; HU,S.; LIAO,Y.; MA, X.; Thermogravimetric analysis of the co-pyrolysis of paper sludge and municipal solid waste. **Energy Conversion and Management**, v. 101, p. 626–631, 2015.

FARGHALI, A.A.; BAHGAT , M.; ENAIET ALLAH , A.; KHEDR, M.H. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions using copper oxide nanostructures. Beni-Sef University journal of basic and applied sciences v. 2, p. 6I-7I, 2013.

FEI WANG.; XINGWEN LU.; XIAO-YAN LIA. Selective removals of heavy metals (Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308 , p. 75-31, 2016.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja-Taxa de conversão em Ésteres Etfílicos, Caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química nova**, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O., PRYDE, E.H. **Transesterification kinetics of soybean oil**. J. Am. Oil Chem. Soc. v.63, p.1375–1380, 1986.

FYTILI, D., ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-a review. **Renew. Sust. Energ. Rev.** v.12, p.116–140, 2008.

FONTS, I., GEA, G., AZUARA, M., ÁBREGO, J., ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: a review. **Renew. Sust. Energy Rev.** v.16, p.2781–2805, 2012.

FUKUDA H, KONDO A, NODA H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. J Biosci Bioeng. v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM. **Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos: Guia de orientações para governos municipais de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 163p., Maio de 2012.

FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; GRACIANO, J. E. A. Remoção de íons zn^{2+} , cd^{2+} e pb^{2+} de soluções aquosas usando composto magnético de zeólita de cinzas de carvão. **Química Nova**, v. 33, n.6, p.1275-1278, 2010.

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

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.

GUPTA, V. K.; ALI, L. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash- a sugar industry waste. **Journal Colloid Interface Science**, v. 271, p. 321-328, 2004.

GHORBEL-ABID; TRABELSI-AYADI. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. **Arabian Journal of Chemistry**, v.8, n.1, p. 25-31, Jan 2015.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2 ed., London, Academic Press, 1982.

HAAS, M.J., SCOTT, K.M., MARMER, W.N., FOGLIA, T.A., In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v.81, p.83–89, 2004.

HAAS, M. J., SCOTT, K. M. Moisture removal substantially improves the efficiency of in situ biodiesel production from soybeans. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v.84, p.197–204, 2007.

HAMELINCK, C.N.; SUURS, R.A.A.; FAAIJ, A.P.C. International bioenergy transport costs and energy balance. **Biomass and Bioenergy**, v.29, n.2, p.114-134, 2005.

KAKKAD, H.; KHOT, M.; ZINJARDE, S.; RAVIKUMAR, A.; RAVIKUMAR, A.; KULKARNI, B.D. Conversion of dried *Aspergillus candidus* mycelia grown on waste whey to biodiesel by in situ acid transesterification. **Bioresource Technology**, v.197, p. 502–507, 2015.

HO, Y.; OFOMAJA, A. E.; Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. **Process Biochemistry**, v. 40, 2005.

HOSSAIN, M. K; STREZOV, V; NELSON, P. F. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.85, p. 442 - 446, 2009.

HOSSAIN, M.A.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; VIGNESWARAN, S.; NGUYEN, T.V. Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 79–88, 2014.

HU, JIN-SON.; ZHONG, LIANG-SHU.; SONG, WEI-GUO.; WAN, LI-JUN. Synthesis of Hierarchically Structured Metal Oxides and their Application in Heavy Metal Ion Removal. **Advanced materials**, v.20, n.15, p. 2977-2982, 2008.

HUYNH, L.H.; NGUYEN, P.L.T.; HO, Q.P.; JU, Y. Catalyst-free fatty acid methyl ester production from wet activated sludge under subcritical water and methanol condition. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 112-116, 2012.

HSU, T .; YU, C.; YEH, C. Adsorption of Cu^{+2} from water using raw and modified coal fly ashes. **Fuel**, v. 87, p. 1355-1359, 2008.

HWANG, I.H., OUCHI, Y., MATSUTO, T. Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 68, p. 1913–1919, 2007.

IBTISSEM GHORBEL-ABID .; MALIKA TRABELSI-AYADI. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 25-31, 2015.

ICEPA, “Biodiesel é o primeiro combustível alternativo aprovado”, Instituto Cepa, URL: <http://www.icepa.com.br/observatorio/noticias0700/no2807a.htm>, Santa Catarina.

IEA. Key world energy statistics: International Energy Agency; 2016.

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

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, 2005.

IOANNIDOU, O., ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renew. Sust. Energy Rev.**, v. 9, p. 1966-2005, 2007.

JARDÉ, E., MANSUY, L., FAURE, P. Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludges. **Water Res.**, v.39, p.1215–1232, 2005.

JINDAROM, C.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T.; RANQSUNVIQT, P. Thermochemical decomposition of sewage sludge in CO_2 and N_2 atmosphere. **Chemosphere**, v. 67(8), p. 1477- 1484, 2007.

JORDÃO, E. P., PESSOA, C.A., **Tratamento de Esgotos Domésticos**, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – RJ, 3ª Edição, p.19-46, 1998.

KAKKAD, H. , KHOT, M., ZINJARDE, S., RAVIKUMAR, A., RAVI KUMAR, V., KULKARNI, B.D. Conversion of dried *Aspergillus candidus* mycelia grown on waste whey to biodiesel by in situ acid transesterification. **Bioresource Technology**. v. 197, p. 502–507, 2015.

KARGBO, D. M.; Biodiesel production from Municipal sewage sludges. **Energy fuels**, v. 24, p. 2791-2794, 2010.

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

KIMURA, L. M. Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. UFU, 2009.

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

KARTIKA, I. A; YANI, M.; ARIONO, D. Biodiesel production from jatropha seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. **Fuel**. v. 106, p.111-117, 2013.

KARTHIKEYAN, R.; THANGAVEL, B.; SHANMUGAN, V. Monthly variation of heavy metal and metal resistant bacteria from Uppanar Estuary (South East Coast of India). **Research Journal of Microbiology**. v.2, n. 1, p. 50-57, 2007.

KATAYOON, K.; AHMAD, B. M.; MASOUMI, H. R. F.; SHAMELI, K.; BASRI, M.R.; Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms and adsorption kinetics study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 49, p.192-198, 2015.

KIM, Y.; PARKER, W.. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p.1409-1416, 2008.

KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: Avaliação de alguns resíduos na agroindústria como fonte de energia alternativa**. Dissertação de Mestrado.Universidade Federal de Uberlândia- MG, 2009.

KUMAR. Y. P.; KING, P.; PRASAD, V.S.R.K. Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137-b, p. 1246- 125, 2006.

LENG, L.J., YUAN, X.Z., CHEN, X.H., HUANG, H.J., WANG, H., LI, H. Characterization of liquefaction bio-oil from sewage sludge and its solubilisation in diesel microemulsion. **Energy** v. 82, p. 218–228, 2015.

Lopez G, Olazar M, Amutio M, Aguado R, Bilbao J. Influence of tire formulation on the products of continuous pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Energy Fuels** v. 23, p. 5423–31, 2009.

LIN, KUO-HSIUNG.; LAI, NINA, ZENG.; JUN-YAN, CHIAN HUNG-LUNG. Temperature influence on product distribution and characteristics of derived residue and oil in wet sludge pyrolysis using microwave heating. **Science Of The Total Environment**, v. 584-585, p.1248-1255, 2017.

LIN, Y.; MA, X; YU, Z.; CAO, Y. Investigation on thermochemical behavior of co-pyrolysis between oil-palm solid wastes and paper sludge. **Bioresource Technology**, v. 166, p.444-450, ago. 2014.

LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos. **Lodos de Esgotos – Tratamento e Disposição Final**. Rio de Janeiro: ABES, 484, 2001.

LUO, S.; FENG, Y. The production of fuel oil and combustible gas by catalytic pyrolysis of waste tire using waste heat of blast-furnace slag. **Energy Conversion And Management**, v. 136, p.27-35, 2017.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel Production: a review, **Bioresource Technology** v.70, p.1-15, 1999.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11 p. 1300-1311, 2007.

MCKAY, G., BINO, M.J., ALTAMEMI, A.R., 1985. The adsorption of various pollutants from aqueous solutions on to activated carbon. **Water Res.** v.19, p. 491–495, 1985.

MAHER, K.D.; BRESSLER, D.C.; Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351–2368, 2007.

MANAHAN, S. E. **Environmental Science and Technology**. 6 th. ed. USA; Lewis Publishers, p.811, 1994.

MATOUQ, M.; JILDEH N.; QTAISHAT, M.; HINDIYEH, M.; AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Jounal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 775-784, 2015.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

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

MENG, J., WANG, L., LIU, X., WU, J., BROOKES, P.C., XU, J. Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment. **Bioresour. Technol.** 142, p.641–646, 2013.

MENENDEZ, J.A., DOMÍNGUEZ, A., INGUANZO, M., PIS J.J. Microwaveinduced drying, pyrolysis and gasification (NWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.74, p.406-412, 2005.

METCALF, EDDY, 2002. WASTEWATER ENGINEERING Treatment Disposal and Reuse, 4ed. McGraw-Hill, New York, NY, 2002.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 112 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y.S.; PITTMAN, C.U.; Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar-a critical review, **Bioresour Technol.** v.160, p. 191–202, 2014.

MOHAMMADIA, A.; , COWIEA, A.; MAIC, T. L. A.; ROSAD, R. A. de.; BRANDÃO, M.; KRISTIANSENA, P.; JOSEPHA, S. Quantifying the greenhouse gas reduction benefits of utilising straw biochar and enriched biochar. **Energy Procedia**, v. 97, p. 254 – 261, 2016.

MONDALA, A., LIANG R., TOGHIANI H HERNANDEZ, R., FRENCH, T. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource technology**, v.100, p.1203–1210, 2009.

MORENO-PIRAJÁN, J.C.; GÓMEZ-CRUZ, R.; GARCÍA-CUELLO, V.S.; GIRALDO, L.; Binary system Cu(II)/Pb(II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 89, p.122–128, 2010.

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.

NASCIMENTO, R.F.; NETO, V.O.S.N.;MELO, D. Q.; SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R.M. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. **Imprensa Universitária**, 273 p., 2014.

NETO, D.V. **Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012, Apud MIKE, 1998.

OLKIEWICZ, M., FORTUNY A. , STÜBER, F., FABREGAT, A., FONT, J., BENGEOA, Ch. Evaluation of different sludges from WWTP as a potential source for biodiesel production. **Procedia Engineering**, v. 42, p.634 – 643, 2012.

OLIVEIRA, L. B., “McDonald’s fornece óleo vegetal para produção de biodiesel”, 2002, Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais (IVIG), URL: <http://www.valeparaibano.com/2002/01/27/motor/aab.html>, Rio de Janeiro. Consultado em: 13 outubro 2016. In VEIGA, A. A. Biodegradação de gordura em efluente através da adição controlada de enzimas e microorganismos em reatores aeróbios em série. Dissertação de Mestrado, UERJ,RJ, 2003.

OLIVEIRA, J. P. **Estudo da Geração de Biodiesel a partir de Resíduos Oleosos do Saneamento Ambiental**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo, Vitória. 2012.

OTERO, M., ROZADA, F., CALVO, L.F., GARCÍA, A.I., MORÁN, A. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. **Dyes Pigm.**, v. 57, p. 55-65, 2003.

PAMUKOGLU, M.Y; KARGI, F. Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge. *Process Biochemistry*. v 41, n. 5, p. 1047-1054, 2006.

PAPANDREOU, A. D.; STOURNARAS, C.J.; PANIAS, D; PASPALIARIS, I. Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 1495–1501, 2011.

PARK, JEONGSEOK; KIM, BORA; LEE, JAE W. In-situ transesterification of wet spent coffee grounds for sustainable biodiesel production. **Bioresource Technology**. v. 221, p.55-60, dez. 2016.

PARK, J.; LEE, Y.; RYU, C.; PARK, Y.K. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*, v. 155, p. 63-70, 2014.

PASTORE, Carlo; LOPEZ, Antonio; LOTITO, Vincenzo. Biodiesel from dewatered wastewater sludge: A two-step process for a more advantageous production. **Chemosphere**, v. 92, n. 6, p.667-673, 2013.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato, Novo Hamburgo**, v. 11, p. 147 - 157, 2010.

PEREIRA, C.M.P.;HOBUSS,C.B.;MACIEL, J.V.;FERREIRA,L.R.; DEL PINO, F.B.;MESKO, M.F. Biodiesel Renovável derivado de Microalgas: Avanços e Perspectivas Tecnológicas. **Quim. Nova**, v. 35, n. 10, p. 2013-2018, 2012.

PÉREZ, J.M.M. Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. UNICAMP, 2004.

PÉREZ, J.M.M.; CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ E.D.; ROCHA, J. D.; GONZÁLEZ, L. E. B.; NUNHES, J. R. Tecnologia de leito fluidizado para pirólise rápida de biomassa vegetal. **Enc. Energ. Meio Rural**, 2002.

PÉREZ-NOVO, C.; PATEIRO-MOURE, M.; OSORIO, F.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; M. ARIAS-ESTÉVEZ, M. Influence of organic matter removal on competitive and noncompetitive adsorption of copper and zinc in acid soils. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 322, p. 33–40, 2008.

PIZARRO, J.; CASTILLO, X.; JARA, S.; ORTIZ, C.; NAVARRO, P.; CID, H.; RIOSECO, H.; BARROS D.; BELZILE, N. Adsorption of Cu^{2+} on coal fly ash modified with functionalized mesoporous silica. **Fuel**, v. 156, p.96-102, 2015.

POKORA, E., POSTELMANS N., JENICEK P., SCHREURS S., CARLEER R., YPERMAN J. Study of biooils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p.1344-1350, 2009.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

PROSAB, Lodo de fossa e tanque séptico: caracterização, tecnologias de tratamento, gerenciamento e destino final. Cleverson Vitório Andreoli (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

QI, J.; ZHU, F.; WEI, X.; ZHAO, L.; XIONG, Y.; WU, X.; YAN, F. Comparison of biodiesel production from sewage sludge obtained from the A₂/O and MBR processes by in situ transesterification. **Waste Management**. v. 49, p.212-220, 2016.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**. v 177, n. 1–3, p. 70-80, 2010.

RAIZE, O.; ARGAMAN, Y.; YNNAI, S. Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 87, n. 4, p. 451–458, 2004.

RAMOS, J.E. T. **Carbônio ativado com metais suportados como adsorventes Para dessulfuração profunda da gasolina comercial**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2013.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA. M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p 317-369, 2017.

RIDOUT, Angelo J.; CARRIER, Marion; GÖRGENS, Johann. Fast pyrolysis of low and high ash paper waste sludge: Influence of reactor temperature and pellet size. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 111, p.64-75, jan. 2015.

REINOSO, F.R. et al. **Activated Carbon**. Amsterdam: Elsevier, 536p, 2006.

REVELLAME, E., HERNANDEZ, R., FRENCH, W., HOLMES, W., ALLEY, E. Biodiesel from activated sludge through *in situ* transesterification. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.85, p. 614–620, 2009.

ROCHA, J.D.; MESA PÉREZ, J.M.; CORTEZ, L.A.B.; Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. **Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool”** UNIFEI, Itajubá, 2004.

ROHANI, S.; SIDDIQUEE, M.N.; Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p. 1067-1072, 2011.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MOURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids**, second edition: principles, methodology and applications. 2° Ed, Elsevier, 2013.

ROZADA, F.; OTERO, M.; PARRA, J.B.; MORÁN, A.; GARCÍA, A.I. Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres. **Chemical Engineering Journal**, v. 114, n. 1-3, p.161-169, 2005.

RUBIO, J., TESSELE, F. Removal of heavy metals ions by adsorptive particulate flotation. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 7, p. 671-679, 1997.

RUIZ-GÓMEZ, N.; QUISPE, V.; ÁBREGO, J.; MARTÍNEZ, M.A.; MURILLO, M. B.; GEA, G.; Co-pyrolysis of sewage sludge and manure. **Waste Management**, v. 59, p.211-221, 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 – 270, 1984.

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Apresenta informações sobre a implantação do programa de reciclagem de óleo de fritura. Disponível em: <<http://www.sabesp.com.br>>. Acesso em: 02.01. 2014.

SALAMEH, Y.; ALBADARIN, A.B.; ALLEN, S.; WALKER, G.; AHMAD, M.N.M. Arsenic (III,V) adsorption onto charred dolomite: charring optimization and batch studies, **Chem. Eng. J.** v. 259, p. 663–671, 2015.

SÁNCHEZ, A.; MACEIRAS, R.; CANCELA, A.; RODRIGUEZ, M. Influence of n- Hexane on *in situ* transesterification of marine macroalgae. **Energies**, v. 5, p. 243-257, 2012.

SANTOS, K.L.; CALERA, G.C.; STRINGACI, J.T.C.; VILAÇA, S.M.; VIVIANI, V.E.; FLUMIGNAN, D.L. Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. **Principia**, v.1, n. 28, p. 178-190, 2015.

SCHWAB, A.W., M.O. BAGBY and B. FREEDMAN. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils. **Fuel**, 66, 1372- 1378, 1987.

SIDDIQUEE, M. N.; ROHANI, S. Experimental analysis of lipid extraction and biodiesel production from wastewater sludge. **Fuel Processing Technology**, 92: 2241–2251, 2011.

SHEN, L.; ZHANG, D. Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. **Energy e Fuel**, v.84, p. 809 - 815, 2004.

SHYAM A, R.; PURI, J.K.; KAUR, H.; AMUTHA, R.; KAPILA, A. Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 178, p. 31–36, 2013.

SMITH, JEFFREY, L.; COLLINS, HAROLD, P.; BAILEY, VANESSA, L.. The effect of young biochar on soil respiration, **Soil Biology & Biochemistry**, vol. 42, p. 2345-2347, 2010.

SRILATHA, K.; DEVI PRABHAVATHI, B. L. A.; LINGAIAH, N.; PRASAD, R. B. N.; PRASAD SAI, P. S. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 306-311, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre:Bookman, 2009.

SING, K.S.W. **In Surface Area Determination**, London: Ed. D.H.Everett and R.H Ottewill. Butterworths, 1970.

SINGH, P. BHUPINDER; HATTON, J.B.; SINGH, BALWANT; COWIE, L. ANNETTE; KATHURIA, AMRIT. Influence of biochar on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils, **American Society of Agronomy**, p. 1224-1234, 2010.

SOCÓ, E. *, KALEMBKIEWICZ, J. Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 581-588, 2013.

SORIA-VERDUGO, Antonio et al. Pyrolysis of biofuels of the future: Sewage sludge and microalgae – Thermogravimetric analysis and modelling of the pyrolysis under different temperature conditions. **Energy Conversion And Management**, v. 138, p.261-272, abr. 2017.

SUBEDI, R., TAUPE, N., PELISSETTI, S., PETRUZZELLI, L., BERTORA, C., LEAHY, J.J., GRIGNANI, C. Greenhouse gas emissions and soil properties following amendment with manure-derived biochars: influence of pyrolysis temperature and feedstock type. **J. Environ. Manage.** v. 166, p. 73–83, 2016.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. Oxford University Press, Oxford, New York. 234 p. 1989.

SRIVASTAVA, A., SRIVASTAVA, P.C. Adsorption–desorption behaviour of zinc(II) at iron(III) hydroxide–aqueous solution interface as influenced by pH and temperature. **Environmental Pollution** v. 68, p. 171–180, 1990.

SUN, Y., YUE, Q., GAO, B., HUANG, L., XU, X., LI, Q. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. **Chem. Eng. J.** v.181, p. 790–797, 2012.

TOLEDO, E. B. S.; **Método de utilização de areia de fundição e resíduos de poeira de jateamento (micro esferas de vidro) para produzir cerâmica vermelha**. Dissertação de mestrado, UFPR, 2005.

THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO,V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T.; Pyrolytic characteristics of sewage sludge. **Chemosphere**. v.64, n. 6, p. 955-962, 2006.

UğURLU, M.; GÜRSES, A; AÇđKYđLDđZ, M. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1-3, p.228-235, abr. 2008.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta.**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia química de Lorena, 2004.

URRUTIA, C.; SANGALETTI-GERHARD, N., CEA, M. SUAZO, ALIBERTI, A.; NAVIA, R. Two step esterification–transesterification process of wet greasy sewage sludge for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 1044-1049, January 2016.

VEIGA, A. A. **Biodegradação de gordura em efluente através da adição controlada de enzimas e microorganismos em reatores aeróbios em série**. Dissertação de Mestrado, UERJ,RJ, 2003.

VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**. v. 149, n.1, p. 226-233, 2007.

VIDAL, C. B. **Remoção de BTEX em solução aquosa por adsorção usando zeólita sintética modificada**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2011 apud MACKAY, 1996.

VIEIRA, G. E. G. **Fontes alternativas de energia: processo aperfeiçoado de conversão térmica**. Tese de Doutorado em Química - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

WANG, Y., MU, Y., ZHAO Q.B.; YUISOTHERMS, H.Q. Kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. **Separat. Purificat. Technol.**, v.50, p. 1-7, 2006.

WANG, S.B.; WU, H. Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents: a review. **J. Hazard Mater**, v. 136, p. 482-501, 2006.

WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, p. 183-189, 2011.

WANG, F.; LU, X.; LI, X. Selective removals of heavy metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+}) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recover. **Journal of Hazardous Materials**. v 308, p. 75–83, 2016.

WEBER, J.W.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WERLE, S., DUDZIAK, M. Gaseous fuels production from dried sewage sludge via air gasification. **Waste Manag. Res.** v.32, p.601–607, 2014.

WIGGERS, V. R.; WISNIEWSKI JR., A.; MADUREIRA, L. A. S.; BARROS, A. A. C.; MEIER, H. F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant, **Fuel**, v. 88, n. 11 p. 2135-2141, 2009.

WU, D.; HU, Z.; WANG, X.; HE, S.; WONG, H. Use of zeolitized coal fly ash in the simultaneous removal of ammonium and phosphate from aqueous solution. **Environ. Sci. Engin.** v. 1, n. 2, p. 213-220, 2007.

WUA, X.; MA, H.; ZHANG, L.; WANG, F. Adsorption properties and mechanism of mesoporous adsorbents prepared with fly ash for removal of Cu(II) in aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 902-907, 2012.

WUST, E. **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a Partir de Resíduos Gordurosos**. 2004. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau. Santa Catarina, Blumenau, 2004.

XIA, D.; TAN, F.; ZHANG, C.; JIANG, X.; CHEN, Z.; LI, H.; ZHENG, Y.; LIA, Q.; WANG, Y.; ZnCl₂-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal. **Applied Surface Science**, v. 377, p.361-369, jul. 2016.

XU, G., YANG, X., SPINOSA, L. Development of sludge-based adsorbents: preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. **J. Environ. Manag.** v. 151, p. 221-232, 2015.

YAO, Z.; MA, X., WU, Z., YAO, T., TGA–FTIR analysis of co-pyrolysis characteristics of hydrochar and paper sludge. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 123, p.40-48, 2017.

YEGANEH, M.M., KAGHAZCHI, T., SOLEIMANI, M., 2006. Effect of raw materials on properties of activated carbons. **Chem. Eng. Technol.** 29, v. 10, p. 1247-1251.

YOU, Y.; SHIE, J.; CHANG, C.; HUANG, S.; PAI, C.; YU, Y.; CHANG, C. H. Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil. **Energy Fuels**, V. 22, P. 182-189, 2008.

YI, W.; SHA, F.; XIAOJUAN, B.; JINGCHAN, Z.; SIQING, X. Scum sludge as a potential feedstock for biodiesel production from wastewater treatment plants. **Waste Management**, v. 47, p.91-97, jan. 2016.

ZAKARIA, R.; HARVEY, A. D. Kinetics of reactive extraction/in situ transesterification of rapeseed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p.34–40, 2014.

ZHAO, K., SELIM, H.M., 2010. Adsorption–desorption kinetics of Zn in soils: influence of phosphate. **Soil Science** 175, 145–153.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Curva de Calibração dos padrões de ésteres.

Figura A.1- Curva de calibração do ácido caprílico (C8:0)

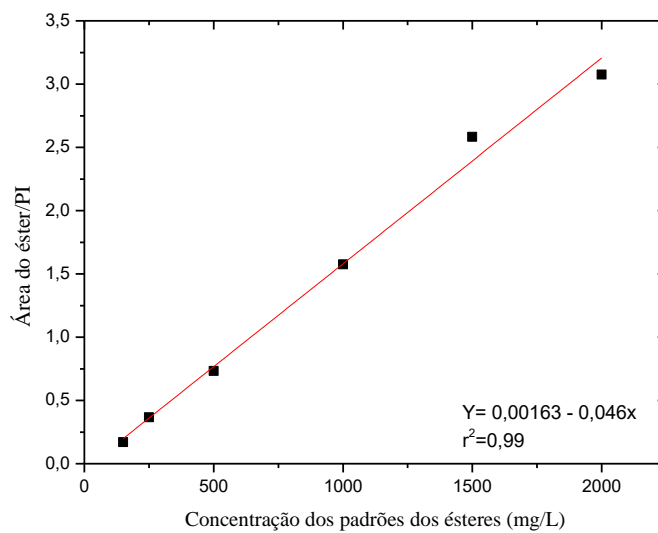
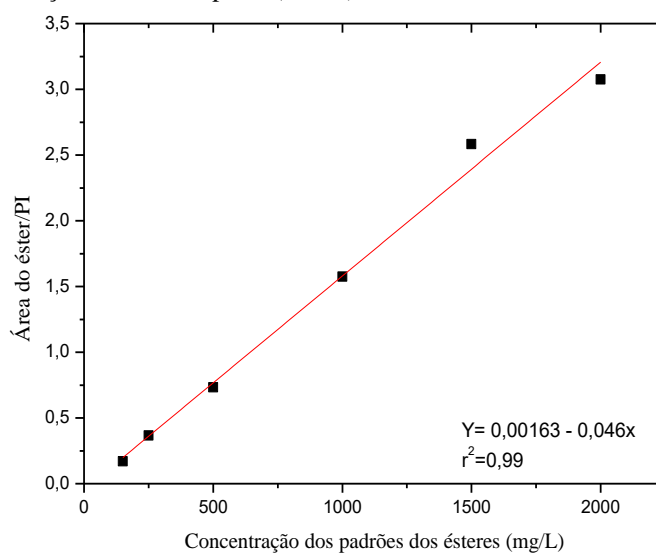
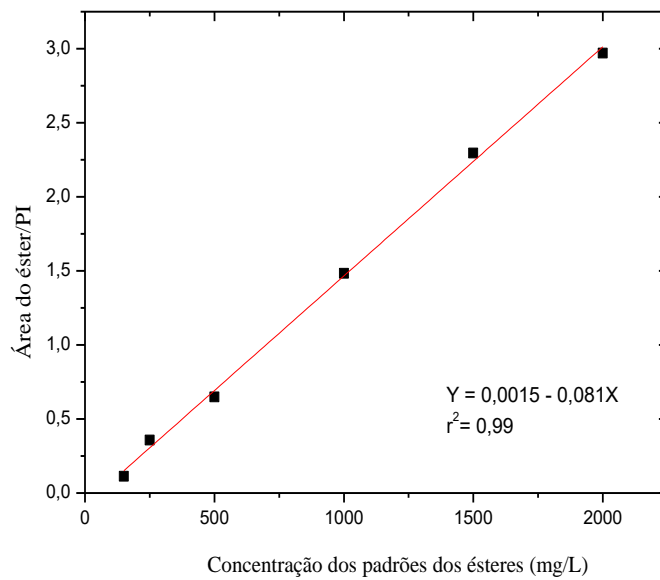


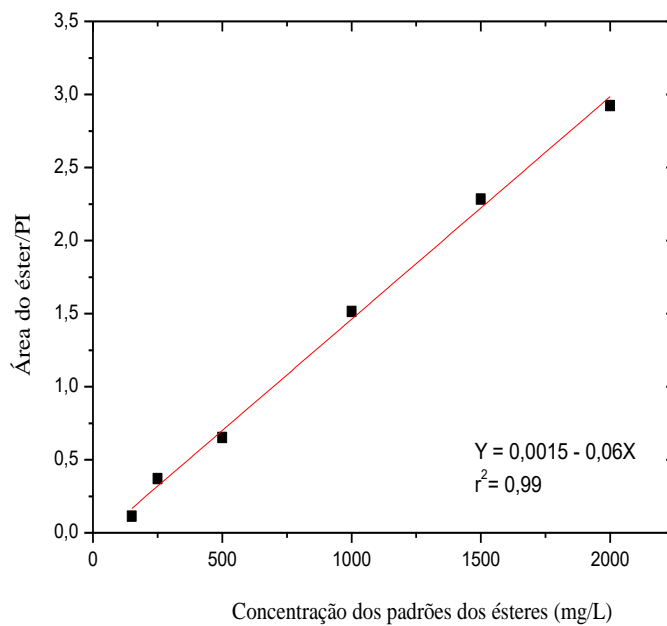
Figura A.2- Curva de calibração do ácido cáprico (C10:0)



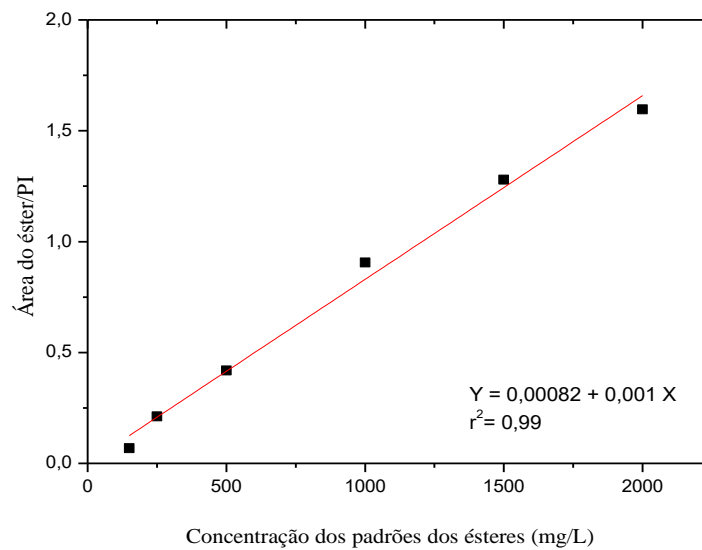
APÊNDICE A.3- Curva de calibração do ácido láurico (C12:0)



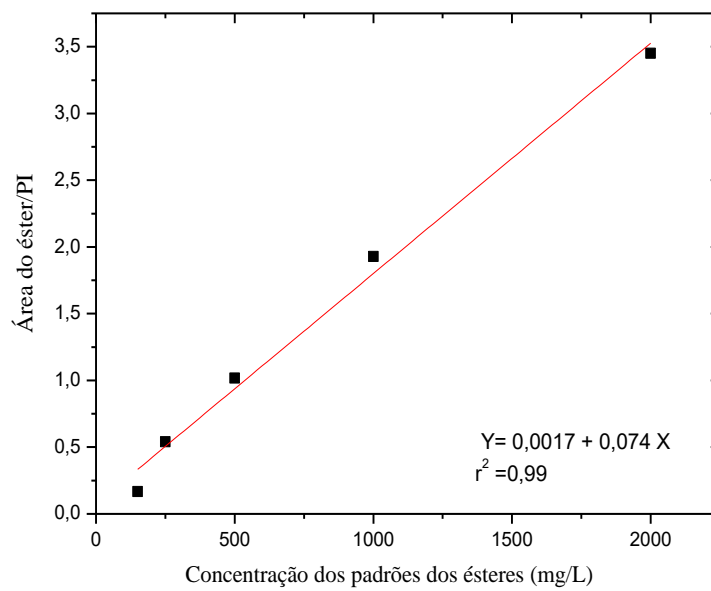
APÊNDICE A.4- Curva de calibração do ácido mirístico (C14:0)



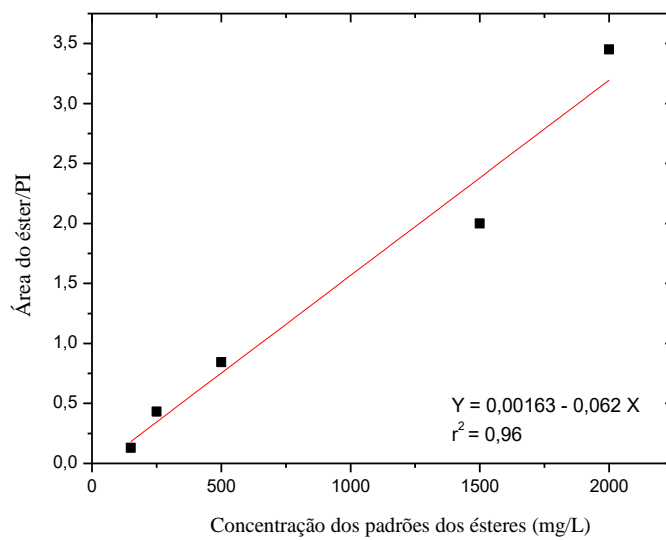
APÊNDICE A.4- Curva de calibração do ácido mirístico (C16:0)



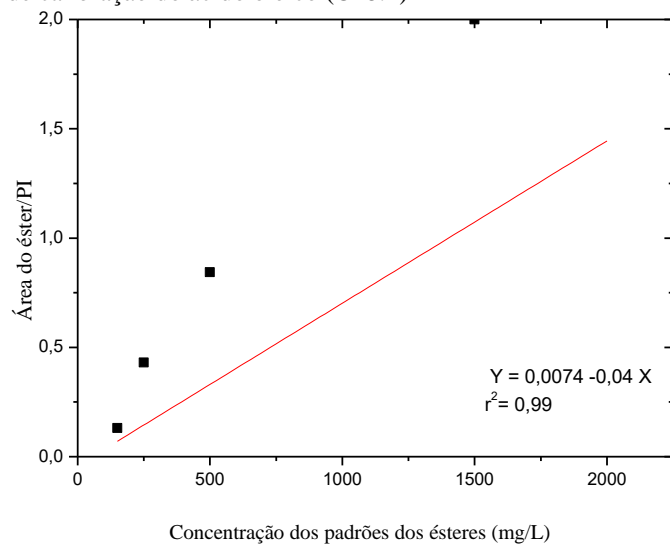
APÊNDICE A.5- Curva de calibração do ácido palmítico (C16:0)



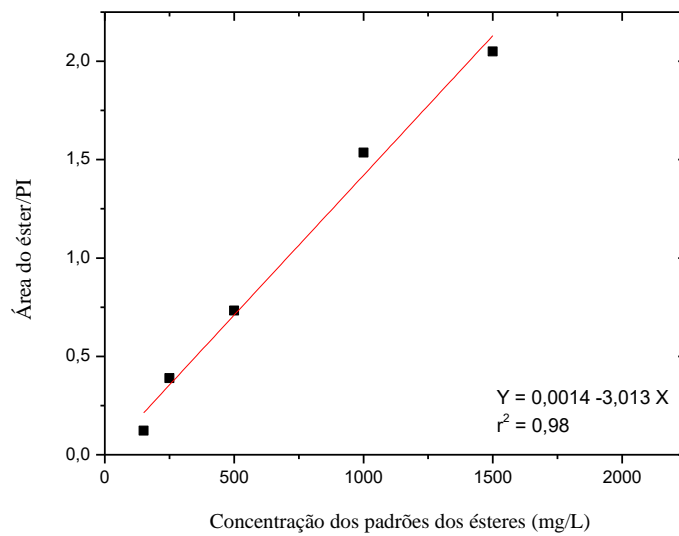
APÊNDICE A.6- Curva de calibração do ácido esteárico (C18:0)



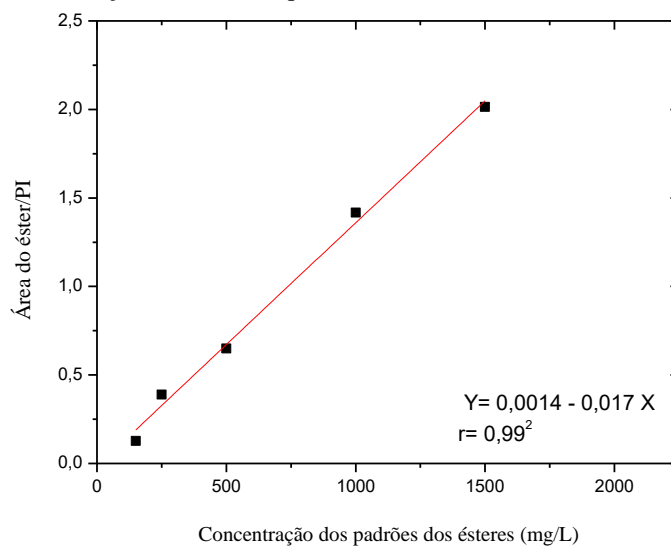
APÊNDICE A.7- Curva de calibração do ácido oléico (C18:1)



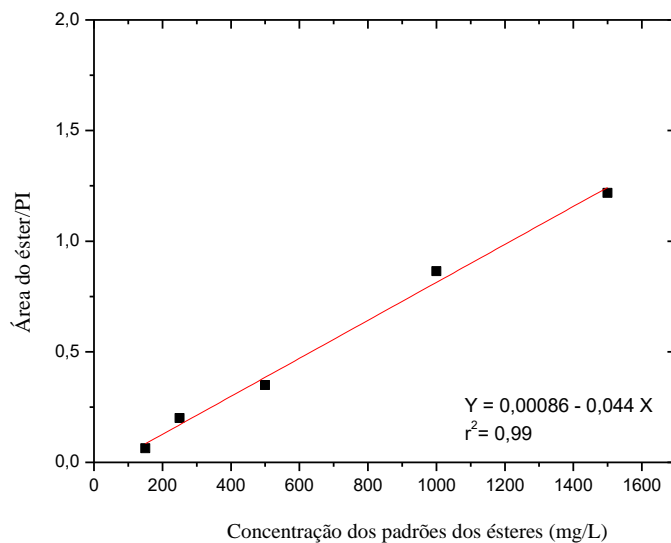
APÊNDICE A.8- Curva de calibração do ácido linoléico (C18:2)



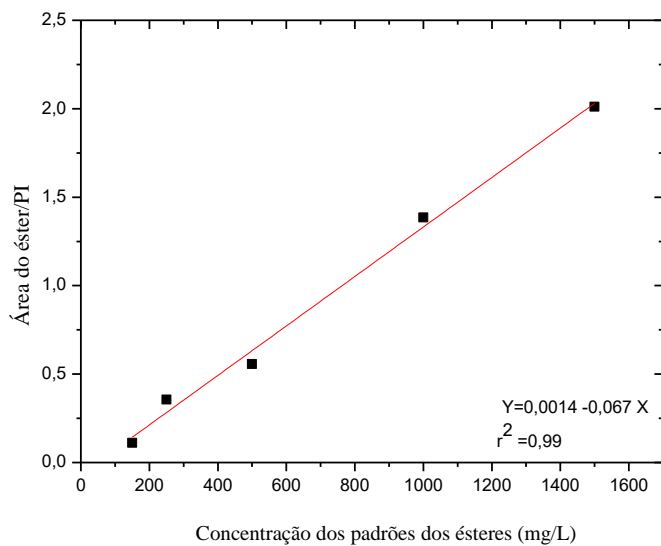
APÊNDICE A.9- Curva de calibração do ácido araquídico (C20:0)



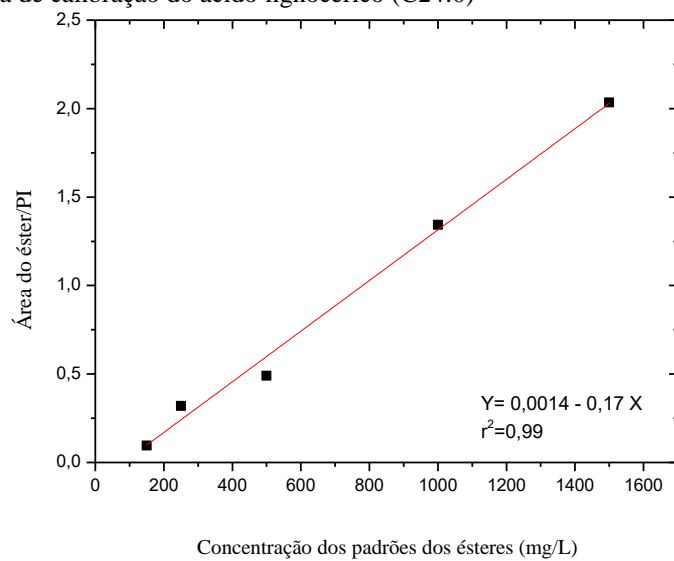
APÊNDICE A.10- Curva de calibração do ácido araquídico (C22:0)



APÊNDICE A.10- Curva de calibração do ácido behênico (C22:1)



APÊNDICE A.11- Curva de calibração do ácido lignocérico (C24:0)



APÊNDICE B- Planejamento experimental das amostras de biodiesel de lodo de fossa séptica.

APÊNDICE B.1- Tabela com o Planejamento experimental das reações de biodiesel utilizando o Statgraphics Centurium XV.

Reações (R)	MeOHlodo	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Rend. Ésteres (% m/m)
1	8	5	60	8	62,66607966
2	8	5	60	4	25,24621396
3	12	5	60	4	72,40882346
4	12	1	50	8	-
5	8	5	50	4	18,57820368
6	8	1	60	4	-
7	12	1	50	4	-
8	12	1	50	8	-
9	12	5	60	4	30,56269643
10	12	5	60	8	-
11	10	3	55	6	16,71505282
12	12	5	50	4	41,66330244
13	12	1	60	8	16,45182256
14	12	5	50	8	8,445757475
15	8	1	50	8	-
16	8	1	60	4	6,931893497
17	8	1	50	8	12,50520237
18	8	1	60	8	5,056735073
19	12	1	60	8	46,66310946
20	12	5	50	8	36,02876661
21	12	5	60	8	4,917443608
22	8	5	50	8	10,18060104
23	12	1	50	4	7,301680318
24	8	5	60	8	-
25	8	5	50	8	18,91593186
26	12	5	50	4	45,36889555
27	8	5	60	4	27,33659353
28	10	3	55	6	63,82456153
29	12	1	60	4	8,50780975
30	8	1	50	4	7,102352243
31	8	1	50	4	-
32	8	1	60	8	-
33	12	1	60	4	7,698389824
34	8	5	50	4	26,11596494
35	10	3	55	6	70,5317964
				-	-

APÊNDICE B.2- Rendimento dos ésteres de acordo com o planejamento experimental.

Ésteres (%)		R 1	R2	R3	R5	R9	R11	R12	R13	R14	R16	R17	R18	R19	R20	R21	R22	R23- R35	Média dos ésteres
caprílico	C8:0	3,61	0	0	0	0	0	0	0	22,66	14,8	0	0	0	0	0	0	2,41
cáprico	C10:0	4,55	31,35	3,67	5,31	5,51	20,49	5,90	17,9	31,25	7,26	25,7	0,71	31,1	6,31	10,30	2,57	10,45
Láurico	C12:0	2,89	18,84	2,87	5,346	3,92	14,48	4,26	12,7	20,85	3,79	18,8	2,22	26,0	4,66	13,88	4,83	10,29
Mirístico	C14:0	9,54	1,783	1,99	6,15	2,36	8,93	3,19	4,73	4,12	2,87	4,21	6,35	9,15	3,33	38,89	10,41	7,06
Palmitico	C16:0	46,53	22,94	32,69	43,17	39,54	0	55,6	0	11,65	14,4	37,5	7,46	4,33	67,66	0	7,62	27,84
Palmitoléic	C16:1	14,72	12,92	2,44	0	0	0	0	32,9	0	0	0	19,12	0	0	0	12,85	3,43
Esteárico	C18:0	1,813	2,416	8,37	2,46	11,92	13,13	3,77	4,69	5,585	7,46	7,65	0,77	20,7	3,94	25,42	4,98	8,51
Oléico	C18:1	2,01	3,968	34,86	3,14	1,89	8,31	3,55	4,99	3,844	5,73	4,81	5,60	8,53	3,85	8,59	7,88	6,37
Linoléico	C18:2	6,34	5,776	8,54	2,50	1,59	19,79	9,96	8,07	0,021	2,39	1,12	0,18	0,04	10,2	0,048	14,40	5,54
araquídico	C20:0	2,99	0	1,02	8,19	5,83	0	1,12	4,70	0	0	0	15,14	0	0	2,85	12,47	2,49
erúico	C22:0	2,058	0	2,20	23,69	27,41	5,98	12,63	9,15	0	41,2	0	9,88	0	0	0	9,41	9,01
behênico	C22:1	2,854	0	1,32	0	0	8,86	0	0	0	0	0	15,89	0	0	0	12,53	1,92
lignocérico	C24:0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16,61	0	0	0	0	1,06
SOMA (%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

R-Reações de acordo com o planejamento experimental para biodiesel, utilizando o Statgrphics Centurium XV.