



**Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG**  
**Instituto de Ciências Agrárias - ICA**



**Mestrado em Produção Vegetal**

**ADSORVENTES A PARTIR DO LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE  
COMPOSTOS LIPOFÍLICOS PRESENTES NA MADEIRA**

**MARIA NARUNA FELIX DE ALMEIDA**

**Montes Claros – MG**

**2015**

**MARIA NARUNA FELIX DE ALMEIDA**

**ADSORVENTES A PARTIR DO LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE  
COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DE MADEIRA DE EUCALIPTOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Produção Vegetal, área de concentração em Produção Vegetal, do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Produção Vegetal.

Área de concentração: Produção Vegetal

Orientador: Prof. Flaviano Oliveira Silvério

Montes Claros – MG

2015

Almeida, Maria Naruna Felix de.

A447a 2015 Adsorventes a partir do lodo de esgoto para remoção de compostos lipofílicos de madeira de eucaliptos / Maria Naruna Felix de Almeida. Montes Claros, MG: Instituto de Ciências Agrárias/UFMG, 2015.  
100 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

Orientador: Prof. Flaviano Oliveira Silvério.

Banca examinadora: Douglas Lopes Cassimiro, Gevany Paulino de Pinho, Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, Flaviano Oliveira Silvério.

Referências: f: 92-100.

1. Lodo de esgoto. 2. Adsorventes. 3. Extrativos da madeira. I. Silvério, Flaviano Oliveira. II. Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais. III. Título.

CDU: 630

Elaborada pela Biblioteca Comunitária em Ciências Agrárias do ICA/UFMG

**MARIA NARUNA FELIX DE ALMEIDA**

**ADSORVENTES A PARTIR DO LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE  
COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DE MADEIRA DE EUCALIPTOS**

---

Professor Flaviano Oliveira Silvério  
Orientador (ICA/UFMG)

Aprovada em 27 de novembro de 2015.

Montes Claros – MG  
2015

“Porque d'Ele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém.”  
(Romanos 11, 36)

## **AGRADECIMENTOS**

Como é maravilhoso poder chegar ao fim e agradecer à Deus por tudo que Ele, tão generosamente, me concedeu.

Ao Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais (ICA-UFMG) pela infraestrutura disponibilizada. À FAPEMIG, CAPES e CNPQ pelo auxílio financeiro, permitindo a condução desta pesquisa, e à Companhia de Saneamento (COPASA/MG) pelo fornecimento das amostras de lodo.

A pesquisa, entretanto, não é realizada somente com infraestrutura, são necessárias pessoas. Por isso, gostaria de agradecer aos meus orientadores: Prof. Flaviano Oliveira Silvério e a Prof<sup>a</sup> Gevany Paulino de Pinho, pela orientação, apoio e aprendizado.

Ao grupo LPA pelo companheirismo, não apenas nos trabalhos, mas na vida. Acredito que foram criados verdadeiros laços de amizade e respeito. Em especial, à Tatiane e Poliana pelo convívio diário e alegre, e à Ane Patrícia e Érica Soares pela auxílio em todas as horas.

À coordenação da pós graduação, à Priscila Gonçalves e aos demais professores do programa pela disponibilidade em resolver quaisquer problemas.

À professora Michèle Oberson de Souza e ao professor Paulo Fidêncio pelas análises de caracterização. À Carine Klauck e ao Carlos Bruziquesi pelos esclarecimentos sobre as isoterma.

Aos meus pais, irmãos, avó e namorado pelo amor e paciência nos dias difíceis, por estarem sempre ao meu lado, apoiando minhas decisões, e por me fazerem feliz.

E por fim, agradeço a todos que não foram citados, mas que colaboraram direta ou indiretamente na realização desse trabalho.

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

O lodo de esgoto é um subproduto do tratamento das águas residuárias, e sua disposição final pode se tornar um problema ambiental. O preparo de adsorventes é considerado um método atrativo de reúso desse subproduto. Adsorventes obtidos a partir do lodo de esgoto ainda não foram utilizados na remoção de compostos lipofílicos da madeira. Esses compostos são precursores do *pitch*, material resinoso que, quando formado, ocasiona prejuízos às indústrias de celulose e papel. O lodo de esgoto foi utilizado para preparo de adsorventes a partir da calcinação em sete temperaturas (400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C) durante cinco horas. Foram avaliadas as propriedades de morfologia e área superficial específica dos adsorventes. Os adsorventes foram utilizados no estudo de adsorção de compostos lipofílicos da madeira e os resultados foram comparados com o talco. A observação de fotografias da superfície obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelou a presença de poros e cavidades na superfície dos adsorventes. As isotermas de adsorção foram classificadas, segundo a IUPAC, como **tipo IV** e histerese **H3**, corroborando a presença de mesoporos. A correlação entre a temperatura de calcinação e a área superficial BET, que variaram de 0,73 - 23,4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> foi evidenciada, e, com aumento na temperatura de calcinação, promoveu decréscimo nos valores de área superficial. Os adsorventes obtidos por calcinação entre 400 e 800 °C apresentaram valores de S<sub>BET</sub> superiores ao talco (5,25 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), e aqueles produzidos a 600 e 700 °C apresentaram maior potencial de adsorção (94%), enquanto o talco removeu 11,8% dos extrativos. O adsorvente produzido a 700 °C foi utilizado no estudo da adsorção de quatro compostos que representam as principais classes químicas presentes nos extrativos da madeira (dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico, tetracosano, β-sitosterol). Foram otimizados tempo de adsorção, quantidade de adsorvente e concentração inicial do adsorbato. As condições otimizadas foram utilizadas para avaliação do tempo de preparo do adsorvente e, em seguida, a condição com melhor resultado foi empregada na calcinação de amostras de lodo de esgoto de dez cidades (Bambuí, Belo Horizonte, Bom Despacho, Claro dos Poções, Corinto, Curvelo, Janaúba,

Montes Claros, Porteirinha e Taiobeiras). Para tempo de contato, foram otimizado 30 minutos de agitação e para dosagem de adsorvente de 0,2 g. As isothermas de adsorção apresentaram **classificação H**, segundo Giles (1960), indicando alta afinidade dos compostos pelo adsorvente. A diminuição no tempo de calcinação dos adsorventes não provocou redução na eficiência de adsorção, além de diminuir os gastos energéticos de produção. A porcentagem de remoção dos compostos pelos adsorventes produzidos a partir do lodo das dez cidades foi superior a 70%, exceto para a adsorção de tetracosano pelo adsorvente referente à cidade de Claro dos Poções. As melhores taxas de adsorção (acima de 85 %) foram obtidas pelos adsorventes a partir do lodo de esgoto das cidades de Belo Horizonte, Bom Despacho, Corinto, Curvelo e Montes Claros. Os resultados obtidos evidenciaram a eficiência do adsorvente na remoção de compostos lipofílicos presentes nos extrativos da madeira e, conseqüentemente, no *pitch*.

Palavras-chave: *Pitch*. Isothermas. Extrativos. Adsorção.



## ABSTRACT

Sewage sludge is a byproduct of the wastewater treatment and its final disposal can become an environmental problem. The preparation of adsorbents is considered an attractive method of reuse of this byproduct. Adsorbents obtained from sewage sludge have not yet been used in removing of lipophilic compounds of the wood. These compounds are precursors of the pitch, resinous materials that, when formed, cause economic losses to the pulp and paper industries. Sewage sludge was used to prepare adsorbents from calcination at seven temperatures (400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 ° C) for five hours. The properties of morphology and specific surface area of the adsorbents were evaluated. The adsorbents were used on the adsorption study of lipophilic compounds of the wood and the results were compared to talc. The observation of photographs of the surface obtained by scanning electron microscopy revealed the presence of pores and cavities on the surface of the adsorbents. The adsorption isotherms were classified, according to the IUPAC, as type IV and H3 hysteresis, corroborating the presence of mesopores. The correlation between calcination temperature and the BET surface area, which ranged from 0,73 to 23,4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, was evidenced, and with an increase in calcination temperature promoted a decrease in the surface area values. Adsorbents obtained by calcination between 400 and 800 °C presented S<sub>BET</sub> values higher compared to talc (5,25 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and those produced at 600 and 700 °C presented greater adsorption potential (94%), while talc removed 11.8% of extractives. The adsorbent produced at 700 ° C was used on the adsorption study of four compounds that represent the major chemical classes present on wood extractives (dodecan-1-ol, hexadecanoic acid, tetracosane, β-sitosterol). The adsorption time, adsorbent quantity and the adsorbate initial concentration were optimized. The optimal conditions were used in order to evaluate the adsorbent preparation time, and, after that, the condition with the best result was used for the calcination of sewage sludge samples from ten cities (BambuÍ, Belo Horizonte, Bom Despacho, Claro dos Poções, Corinto, Curvelo, Janaúba, Montes Claros,

Porteirinha e Taiobeiras). For contact time were optimized 30 minutes of stirring and to the adsorbent dosage of 0.2 g. The adsorption isotherms presented classification H, according to Giles (1960), indicating high affinity of the compounds by the adsorbent. The decrease in the calcination time of the adsorbing did not cause reduction in adsorption efficiency, besides reducing the energetic costs of production. The percentage removal of compounds adsorbents produced from sludge from ten cities was above 70%, except for the adsorption of tetracosane by the adsorbent concerning to the city Claro dos Poções. The best adsorption rates (greater than 85 %) were obtained by adsorbents from sewage sludge of the cities in Belo Horizonte, Bom Despacho, Corinto, Curvelo and Montes Claros. The obtained results evidenced the efficiency of the adsorbent in removal of lipophilic compounds present in wood extractives and, consequently, pitch.

Keywords: *Pitch*. Isotherms. Extractives. Adsorption.

## LISTA DE ABREVIATURAS

**Ad400** - Adsorvente preparado por calcinação à 400 °C

**Ad500** - Adsorvente preparado por calcinação à 500 °C

**Ad600** - Adsorvente preparado por calcinação à 600 °C

**Ad700** - Adsorvente preparado por calcinação à 700 °C

**Ad800** - Adsorvente preparado por calcinação à 800 °C

**Ad900** - Adsorvente preparado por calcinação à 900 °C

**Ad1000** - Adsorvente preparado por calcinação à 1000 °C

**BRACELPA** - Associação Brasileira de Celulose e Papel

**CG-DIC** - Cromatógrafo a gás acoplado ao detector de ionização em chama

**CG-EM** - Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas

**CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente

**ETE** - Estação de Tratamento de Esgoto

**Freu** - Freundlich

**IUPAC** - União Internacional de Química Pura e Aplicada

**Lang** - Langmuir

**PI** - Padrão Interno

**S<sub>BET</sub>** - Área superficial específica calculada pela equação BET (Brunauer, Emmett e Teller)

**THF** - Tetraidrofurano

## LISTA DE FIGURAS

<b>CAPÍTULO 1 - REFERÊNCIAL TEÓRICO</b>		
<b>Figura 1 -</b>	Esquema representativo dos estágios de adsorção de substâncias na superfície de um sólido, baseado no aumento da pressão.....	25
<b>Figura 2 -</b>	Perfil das isotermas segundo Brunauer, Emmett e Teller, tipo I - V, e segundo Perce, tipo VI.....	28
<b>Figura 3 -</b>	Perfil das histereses segundo IUPAC.....	29
<b>Figura 4 -</b>	Classificação de isotermas de adsorção segundo Giles <i>et al.</i> (1960), classes e subgrupos.....	30
<b>Figura 5 -</b>	Esquema do processo de investigação de adsorventes preparados a partir de lodo de esgoto incluindo preparo, caracterização e utilização. Adaptado de XU; YANG; SPINOSA, 2015.....	35
 <b>CAPÍTULO 2 - PREPARO DE ADSORVENTES A PARTIR DO LODO DE ESGOTO EM SETE TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DA MADEIRA</b>		
<b>Figura 1 -</b>	Sequência de etapas para obtenção dos extrativos e preparo do adsorbato.....	49
<b>Figura 2 -</b>	Sequência de etapas do processo de adsorção dos compostos lipofílicos da madeira pelos adsorventes preparados.....	50
<b>Figura 3 -</b>	Fotografia dos adsorventes preparados sob sete diferentes temperaturas de calcinação (400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C), por cinco horas.....	52

<b>Figura 4 -</b>	Micrografias eletrônicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto nas sete temperaturas de calcinação e do talco.....	55
<b>Figura 5 -</b>	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> pelos sete adsorventes preparados e talco.....	56
<b>Figura 6 -</b>	Influência da temperatura de calcinação nos valores de S <sub>BET</sub> (área superficial específica).....	57
<b>Figura 7 -</b>	Cromatograma de íons totais do extrato lipofílico da madeira antes da adsorção. PI-1 e PI-2: Padrões internos: ácido hexanodioico e tetracosano, respectivamente. Os números dos picos referem-se aos compostos da Tabela 3 (p. 62).....	59
<b>Figura 8 -</b>	Cromatogramas de íons totais dos resíduos dos extrativos lipofílicos da madeira após adsorção. PI-1 e PI-2: Padrões internos: ácido hexanodioico e tetracosano, respectivamente. Os números dos picos referem-se aos compostos da Tabela 3 (p. 62).....	61
<b>Figura 9 -</b>	Porcentagem de adsorção de extrativos da madeira pelo talco e pelos adsorventes obtidos a partir da calcinação do lodo de esgoto em sete temperaturas.....	66
<b>CAPÍTULO 3 -</b>	<b>OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DA MADEIRA POR ADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DO LODO DE ESGOTO</b>	
<b>Figura 1 -</b>	Sequência de etapas do processo de adsorção dos quatro compostos pelo adsorvente.....	74
<b>Figura 2 -</b>	Ilustração do mapa de Minas Gerais em destaque, no qual estão assinaladas as cidades em que foram coletados os lodos de esgoto.....	77

<b>Figura 3 -</b>	Porcentagem de adsorção dos compostos pelo Ad700 em função do tempo de adsorção. Condições do experimento: 0,2 g de adsorvente e $C_i = 20 \text{ mg L}^{-1}$ .	79
<b>Figura 4 -</b>	Porcentagem de adsorção dos compostos pelo Ad700 em função da quantidade de adsorvente. Condições do experimento: tempo de contato de 30 min e $C_i = 20 \text{ mg L}^{-1}$ .....	80
<b>Figura 5 -</b>	Porcentagem de adsorção dos compostos pelo Ad700 em função da concentração inicial. Condições do experimento: tempo de contato de 30 minutos e massa de adsorvente de 0,2 g.....	81
<b>Figura 6 -</b>	Isotermas de adsorção dos compostos pelo Ad700. $C_e$ :concentração final; $Q_e$ : quantidade de compostos adsorvidos em mg por grama de adsorvente. Condições do experimento: tempo de contato: 30 minutos e massa de adsorvente: 0,2 g.....	83
<b>Figura 7 -</b>	Isotermas de adsorção dos compostos ajustados pelo modelo linearizado de Langmuir. $C_e$ : concentração final; $Q_e$ : quantidade de compostos adsorvidos em mg por grama de adsorvente.....	84
<b>Figura 8 -</b>	Isotermas de adsorção dos compostos ajustado pelo modelo linearizado de Freundlich. $C_e$ : concentração final; $Q_e$ : quantidade de compostos adsorvidos em mg por grama de adsorvente.....	86
<b>Figura 9 -</b>	Porcentagem de adsorção dos compostos (dodecan-1-ol, ácido hexadecanóico, tetracosano e $\beta$ -sitosterol) pelos adsorventes preparados em quatro tempos de permanência do lodo de esgoto na calcinação (0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 h). Condições do experimento: tempo de contato de 30 min, massa de adsorvente de 0,2 g, $C_i$ da solução adsorbato: $20 \text{ mg L}^{-1}$ .....	87

<b>Figura 10 -</b>	Fotografia dos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto coletado em ETEs de dez cidades.....	88
<b>Figura 11 -</b>	Porcentagem de adsorção dos compostos pelos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto coletado nas ETEs de dez cidades. Os números dos adsorventes se referem a 1 - Bambuí; 2 - Belo Horizonte; 3 - Bom Despacho; 4 - Claro dos Poções; 5 - Corinto; 6 - Curvelo; 7 - Janaúba; 8 - Montes Claros; 9 - Porteirinha e 10 - Taiobeiras.....	89

## LISTA DE TABELAS

### **CAPÍTULO 1 - REFERÊNCIAL TEÓRICO**

<b>Tabela 1 -</b>	Preparo, caracterização e aplicação de adsorventes a partir do lodo de esgoto.....	37
-------------------	--	----

### **CAPÍTULO 2 - PREPARO DE ADSORVENTES A PARTIR DO LODO DE ESGOTO EM SETE TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DA MADEIRA**

<b>Tabela 1 -</b>	Média das massas utilizadas para preparo e rendimento dos adsorventes produzidos nas sete temperaturas de calcinação.....	53
-------------------	---	----

<b>Tabela 2 -</b>	Área superficial e porosidade dos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto e do talco.....	58
-------------------	---	----

<b>Tabela 3 -</b>	Áreas relativas dos constituintes químicos detectados nos extrativos lipofílicos da madeira antes e após adsorção.....	62
-------------------	--	----

<b>Tabela 4 -</b>	Capacidade adsorptiva (mg de compostos lipofílicos por grama de adsorvente) dos adsorventes preparados nas sete temperaturas de calcinação, e talco.....	67
-------------------	--	----

### **CAPÍTULO 3 - OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DA MADEIRA POR ADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DO LODO DE ESGOTO**

<b>Tabela 1 -</b>	Propriedades químicas dos compostos utilizados para preparo do adsorbato.....	73
-------------------	---	----

<b>Tabela 2 -</b>	Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.....	85
-------------------	--	----



## SUMÁRIO

### CAPÍTULO 1 - REFERENCIAL TEÓRICO

INTRODUÇÃO.....	19
1. REVISÃO DE LITERATURA.....	21
1.1. Lodo de esgoto.....	21
1.1.1. Aterro sanitário.....	21
1.1.2. Disposição no solo para uso agrícola.....	22
1.1.3. Reúso industrial.....	22
1.1.4. Incineração.....	22
1.1.5. Produção de adsorventes.....	23
1.2. Adsorção.....	23
1.2.1. Isotermas de adsorção.....	27
1.2.2. Modelos de equilíbrio de adsorção.....	31
1.3. Adsorventes de baixo custo.....	33
1.4. Compostos lipofílicos da madeira.....	40
2. Objetivos.....	43
2.1. Objetivo Geral.....	43
2.2. Objetivos Específicos.....	43

### CAPÍTULO 2 - PREPARO DE ADSORVENTES A PARTIR DO LODO DE ESGOTO EM SETE TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DA MADEIRA

1. INTRODUÇÃO.....	45
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	47
2.1. Materiais.....	47
2.2. Equipamentos.....	47
2.3. Adsorventes a partir do lodo de esgoto.....	47
2.4. Caracterização dos adsorventes.....	48
2.5. Experimento de adsorção.....	48
1.6. Análise cromatográfica.....	50

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
2.1. Preparo dos adsorventes.....	52
2.2. Caracterização dos adsorventes.....	53
2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	53
2.2.2. Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	54
2.2.3. Análise qualitativa da adsorção.....	58
2.4. Experimento de adsorção.....	65
CONCLUSÃO .....	68

### CAPÍTULO 3 - OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DA MADEIRA POR ADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DO LODO DE ESGOTO

1. INTRODUÇÃO.....	70
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	72
2.1. Materiais.....	72
2.2. Equipamentos.....	72
2.3. Experimentos de adsorção.....	72
2.4. Análise cromatográfica.....	74
2.5. Parâmetros de adsorção.....	74
2.5.1. Tempo de adsorção.....	74
2.5.2. Quantidade de adsorvente.....	75
2.5.3. Concentração inicial do adsorbato.....	75
2.5.4. Modelos de equilíbrio de adsorção.....	75
2.6. Otimização do tempo de preparo do adsorvente.....	76
2.7. Adsorventes a partir de lodo de esgoto de dez cidades.....	76
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
3.1. Parâmetros de adsorção.....	78
3.1.1. Tempo de adsorção.....	78
3.1.2. Quantidade do adsorvente.....	79
3.1.3. Concentração inicial do adsorbato.....	80

3.1.4. Modelos de equilíbrio de adsorção.....	82
3.2. Otimização do tempo de preparo do adsorvente.....	87
3.3. Adsorventes a partir de lodo de esgoto de dez cidades.....	88
CONCLUSÃO.....	90
REFERÊNCIAS.....	92

## CAPÍTULO 1 - REFERENCIAL TEÓRICO

### INTRODUÇÃO

Um dos atuais problemas com poluição em áreas urbanas é o descarte dos esgotos, que em sua maioria são lançados diretamente em corpos d'água. Na tentativa de minimizar a contaminação dos recursos hídricos, os esgotos de diversas cidades brasileiras vêm sendo tratados em estações de tratamento de esgoto (ETEs), que operam com diferentes sistemas tecnológicos. O subproduto dessas estações é o lodo de esgoto (ANDREOLI, 2001; SMITH *et al.*, 2009).

O lodo de esgoto, normalmente, é destinado a aterros sanitários. Entretanto, os problemas ambientais decorrentes desse método e o alto custo que representa para as estações de tratamento promovem uma crescente necessidade de implementação de novas alternativas de disposição final que sejam mais eficazes, de baixo custo e menos impactantes ambientalmente (VELGHE *et al.*, 2012).

A produção de adsorventes a partir do lodo de esgoto surge como uma tendência mundial devido ao seu caráter sustentável (FONTS *et al.*, 2012; KONG *et al.*, 2013). Adsorventes sintetizados a partir do lodo de esgoto já foram avaliados quanto à adsorção de metais (KURNIAWAN *et al.*, 2006; FANG *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2013), corantes têxteis (RAFATULLAH *et al.*, 2010; ZAINI *et al.*, 2013), fármacos (OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2012; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013) e contaminantes orgânicos (ROZADA *et al.*, 2005; YU; ZHONG, 2006). Entretanto, adsorventes obtidos a partir do lodo não foram avaliados quanto à remoção de compostos lipofílicos presentes na madeira.

O acúmulo da fração de extrativos lipofílicos durante o processo da produção de celulose e papel pode gerar um depósito pegajoso, denominado *pitch*. Esse material resinoso se aglomera e se acumula, formando pintas e imperfeições no papel, podendo ainda se depositar no maquinário e nos equipamentos, demandando assim, maior manutenção e, conseqüente,

perda na produção (HUBBE; ROJAS; VENDITTI, 2006; STACK *et al.*, 2014). Métodos de controle são utilizados para a minimização dos problemas com o *pitch*, como o melhoramento genético dos clones de madeira, utilização de micro-organismos e aditivos químicos como surfactantes (GUTIÉRREZ; del RIO; MARTÍNEZ, 2009). Apesar de todas estas metodologias apresentarem bons resultados, os problemas com depósitos de *pitch* ainda persistem, e um controle paliativo baseado no uso de talco como adsorvente tem sido empregado (HUBBE; ROJAS; VENDITTI, 2006).

Entretanto, o talco, embora seja um recurso natural, apresenta custos elevados com extração, tratamento e adaptação para ser utilizado dentro de uma indústria de papel e celulose. Uma alternativa para reduzir estes problemas é o desenvolvimento de novos adsorventes mais eficientes, menos onerosos e com menores impactos ambientais.

O tratamento de esgoto é um processo contínuo, não sazonal, que fornece material a partir de uma fonte renovável. Utilizar um adsorvente produzido a partir de um resíduo desse processo é uma alternativa viável, pois proporciona uma destinação segura ao lodo de esgoto, além de agregar valor ao resíduo.

Dessa forma, e considerando a posição de destaque da indústria de papel e celulose no Brasil, o desenvolvimento desse adsorvente à base de lodo poderia refletir em uma nova metodologia para minimização dos problemas relativos ao *pitch*, além de uma alternativa viável de disposição final do lodo de esgoto.

## 1. REVISÃO DE LITERATURA

### 1.1. Lodo de esgoto

O lodo de esgoto é um subproduto sólido do processo de tratamento de efluentes nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). Em geral, é formado por uma mistura de sólidos que sofreram modificação química, física e/ou biológica. Sua constituição pode apresentar água, gorduras, argilas, metais e contaminantes, como agentes patogênicos e resíduos químicos (YU *et al.*, 2011; FONTS *et al.*, 2012).

A disposição inadequada desse subproduto pode constituir fontes secundárias de poluição ambiental e danos à saúde humana, sendo importante o estudo de alternativas que minimizem esses impactos (SINGH, AGRAWAL, 2008). A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/10) preconiza a prevenção e a redução na geração de resíduos por meio da implementação de práticas de consumo sustentável. O objetivo é propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos (aquilo que tem valor econômico e pode ser reciclado ou reaproveitado) e fornecer uma destinação ambientalmente adequada aos rejeitos (aquilo que não pode ser reciclado ou reutilizado).

A avaliação de alternativas de disposição final do lodo de esgoto é um processo complexo por envolver aspectos econômicos, técnicos, ambientais e legais (SMITH *et al.*, 2009). As formas de disposição final utilizadas são descritas a seguir:

#### 1.1.1. Aterro sanitário

A disposição do lodo em aterro não objetiva a recuperação de nutrientes ou apresenta uma finalidade útil do subproduto. Além de representar um alto custo para as estações de tratamento, essa alternativa de deposição promove um grande problema ambiental. O lodo depositado no

aterro passa por processos de biodegradação anaeróbia, gerando alguns subprodutos, dentre eles, o metano (OTERO *et al.*, 2006; SHEN *et al.*, 2008).

### **1.1.2. Disposição no solo para uso agrícola**

A adição do lodo no solo é benéfica ao ambiente. Esse subproduto atua como fertilizante, na reciclagem dos nutrientes e matéria orgânica, e como condicionador do solo, melhorando qualidades físicas e químicas. Alguns países dispõem de normas que regulamentam o destino do lodo de esgoto, inclusive a maneira adequada de utilizá-lo na agricultura (ANDREOLI, 2001). Entretanto, o lodo utilizado na reciclagem agrícola, florestal e na recuperação em áreas degradadas deve atender aos limites estabelecidos de concentração máxima permitida de metais, agentes patogênicos e compostos orgânicos. Esses limites são estabelecidos pela resolução n° 375/2006 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que define diretrizes para utilização agrícola do lodo de esgoto e seus derivados.

### **1.1.3. Reúso industrial**

O uso do lodo de esgoto para produção de material de construção civil tem se mostrado uma alternativa viável de destinação adequada. O lodo de esgoto pode ser utilizado como substituto a agregados leves (areias e pequenas pedras), na fabricação de cimentos e concretos, em que é adicionado na forma de cinzas, ou incorporado na fabricação de produtos cerâmicos como telhas, tubos, tijolos e lajotas (MONTERO *et al.*, 2009).

### **1.1.4. Incineração**

Na incineração, há redução do volume total do lodo devido à degradação das substâncias orgânicas presentes pela combustão. Os sólidos voláteis são convertidos em gás carbônico e água, enquanto os sólidos fixos são transformados em cinza (BETTIOL, CAMARGO, 2006).

Apesar da eliminação dos micro-organismos patogênicos e compostos orgânicos tóxicos, os metais presentes no lodo podem se concentrar nas cinzas, tornando necessária uma avaliação do uso final das mesmas.

#### **1.1.5. Produção de adsorventes**

O lodo de esgoto é rico em argilas e metais, o que o torna capaz de adsorver substâncias. Após modificações que promovam a remoção do material volátil do lodo e a ativação de sítios ativos em sua superfície, o resíduo sólido remanescente é apropriado para ser utilizado como adsorventes de baixo custo. Adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto já foram utilizados para remoção de metais, corantes têxteis, fármacos, poluentes orgânicos, sulfetos, entre outros (SMITH *et al.*, 2009; FONTS *et al.*, 2012).

#### **1.2. Adsorção**

Fenômenos associados à adsorção são conhecidos desde a antiguidade, sendo fundamentais em processos físicos, biológicos e químicos que ocorrem na natureza. As primeiras associações quantitativas de adsorção foram observadas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777, nas quais se observaram que algumas argilas e carvões possuíam a propriedade de adsorverem gases. Posteriormente, em 1786, Lowitz observou o mesmo fenômeno em soluções, quando utilizou carvão para descolorir soluções de ácido tartárico (DRABROWSKI, 2001; BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010). Com o avanço dos estudos, atualmente, a adsorção é um dos processos mais utilizados para purificação de substâncias, tratamentos de água e remoção de cor, odor e impurezas.

O fenômeno de adsorção consiste no acúmulo de substâncias sobre uma superfície sólida. O material adsorvido é chamado adsorbato, e a fase de adsorção é chamada adsorvente. O processo de adsorção pode ser

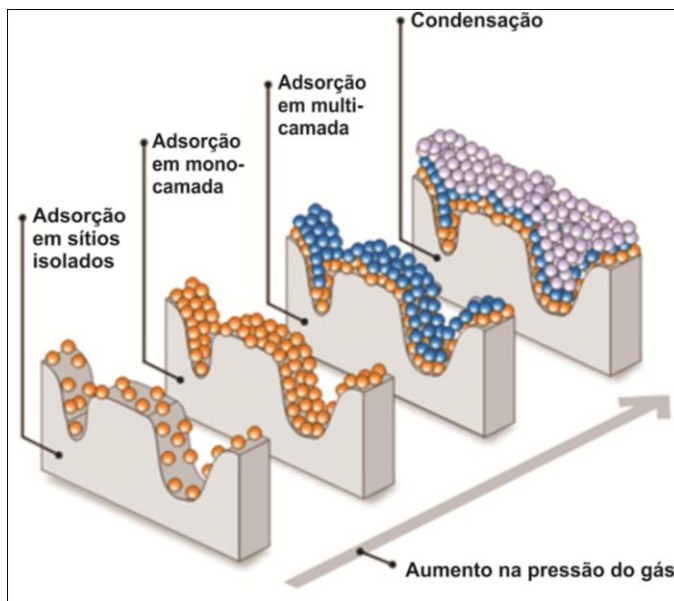


formado por sistemas gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

Existem duas classes de processos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. Quando entre o adsorbato e a superfície do adsorvente se estabelecem ligações não covalentes (força de Van der Waals e ligação de hidrogênio) essa é denominada adsorção física. Nesse processo a energia de adsorção é baixa, de modo que a molécula adsorvida é facilmente liberada da superfície, processo denominado dessorção. O processo de adsorção é não específico e rápido, ocorrendo somente a difusão das moléculas para a superfície do sólido adsorvente. Na adsorção química, se estabelecem ligações covalentes entre o adsorbato e o sólido adsorvente e, neste caso, a energia de adsorção é alta, de modo que as moléculas se encontram fortemente ligadas à superfície. A adsorção é específica, e a superfície do adsorvente é altamente modificada (MORTIMER, 2008).

Enquanto a adsorção física pode ocorrer em mono e multicamadas, a adsorção química ocorre somente em monocamada. A adsorção em monocamada é a mais simples e ocorre quando todas as moléculas do adsorbato estão em contato com superfície sólida do adsorvente. Quando essa primeira camada proporciona a formação de novos sítios de adsorção, compostos são adsorvidos pelos sítios formados em camadas sobrepostas, e nessa situação, denomina-se que a adsorção acontece em multicamadas (ATKINS; PAULA, 2002). Aumentos na concentração do adsorbato podem promover completa cobertura do sólido e preenchimento completo dos poros, fenômeno denominado condensação. Um esquema representativo pode ser observado na Figura 1.

**Figura 1** - Esquema representativo dos estágios de adsorção de substâncias na superfície de um sólido, baseado no aumento da pressão.



**Fonte:** (<http://www.particletesting.com/Services-Provided/Surface-Area.aspx>.)

O processo de adsorção depende da natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições de adsorção como concentração da solução, temperatura, pH, tempo de contato e velocidade de agitação. Dessa forma, faz-se necessário investigar as relações entre a eficiência de adsorção e os parâmetros que a afetam (ANNADURAI, LING, LEE, 2008).

A capacidade de adsorção também deve ser estudada e é influenciada pela área superficial, volume e distribuição de poros e natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Os poros podem ser classificados quanto ao seu tamanho, de modo que poros que apresentam largura superior de 50 nm são chamados de macroporos, poros com largura entre 50 nm e 2 nm são denominados mesoporos e poros com largura inferior a 2 nm são classificados como microporos (SING *et al*, 1985).

A adsorção em microporos é, essencialmente, um processo de preenchimento de poros em que o volume do poro é o principal fator que

controla a adsorção. Entretanto, a adsorção em meso e macroporos é influenciada pela área superficial do adsorvente, de modo que, dentro do macroporo, a ação das forças de adsorção não ocorre em todo o seu volume vazio, mas na curta distância de suas paredes. Portanto, adsorções em mono e multicamadas ocorrem sucessivamente na superfície de mesoporos (DRABROWSKI, 2001).

Em geral, a microscopia eletrônica de varredura pode ser utilizada para avaliação da área superficial e porosidade. Entretanto, obter uma descrição quantitativa da distribuição e volume de poros por esse técnica é bastante complexo, de maneira que outras metodologias são utilizadas complementarmente para obtenção desses resultados (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Um dos métodos mais utilizados para determinar a área superficial de um sólido poroso é utilizando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) que fornece informações importantes além da área superficial, como o diâmetro médio de poro. O método BET foi criado em 1938 e calcula a área superficial através da determinação da quantidade adsorvida de um gás em equilíbrio em condições isotérmicas com cobertura em monocamada, sendo o mais comum o nitrogênio ( $N_2$ ) a 77 K (SING *et al.*, 1985; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica aplicada para identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, na qual as bandas de absorção observadas no espectro no infravermelho do adsorvente em estudo podem ser interpretadas de forma a obter informações sobre a presença ou ausência de certos grupos funcionais da superfície (BARBOSA, 2007).

Outras técnicas utilizadas para a caracterização de adsorventes são a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (estado químico de elementos e composição de superfície), a difração de raios-X (estrutura cristalina), fluorescência de raios-X (composição e concentração de amostras), análise elementar e análise de metais (HE *et al.*, 2014; XU; YANG; SPINOSA, 2015).

Após a caracterização, o conceito fundamental na ciência de adsorção é o estudo das isotermas de adsorção, que são utilizadas para avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes (DRABROWSKI, 2001).

### 1.2.1. Isotermas de adsorção

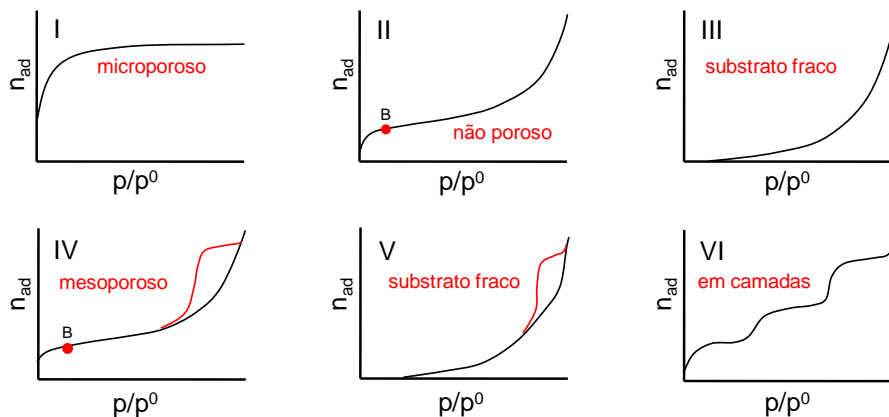
Isotermas de adsorção são curvas utilizadas para estudar a adsorção. São construídas baseadas nas relações entre a quantidade de substância adsorvida e a concentração de equilíbrio de uma solução em temperatura constante. As curvas são bastante úteis, pois indicam a quantidade máxima de soluto que será adsorvida. Com essa informação, pode-se inferir se a adsorção efetivamente acontece; se a purificação requerida poderá ser obtida e se o adsorvente é economicamente viável para a purificação do fluido (SING *et al.*, 1985).

A maioria das isotermas podem ser classificadas de I a V por Brunauer, Emmett e Teller e VI por Pierce. Na Figura 2, é apresentado o perfil das curvas. O **tipo I**, representado por uma curva convexa ao longo do eixo x, é o único que apresenta isoterma relacionada à adsorção química, sendo observada em sólidos microporosos, nos quais o tamanho do poro é pouco superior que o diâmetro da molécula de adsorbato.

Isotermas do **tipo II** representam adsorventes não porosos ou com macroporos. O ponto B indica a formação de uma monocamada completa e o início da adsorção em multicamadas, sendo o número de camadas ilimitado. A parte inicial das isotermas **tipo IV** é relacionada à adsorção em mono e multicamadas e é similar ao **tipo II**. Esse tipo de isoterma é comumente encontrado em adsorventes industriais e ocorre por adsorção física em sistemas com poros no intervalo de meso ou macroporos, sendo a quantidade adsorvida limitada ao enchimento dos poros.

Isotermas **tipo III e V** não são comuns. A curva do **tipo III** é côncava ao longo do eixo de pressão relativa e a **tipo V** ocorre quando a interação adsorvente/adsorbato é fraca. As isotermas **tipo VI** indicam adsorção em superfícies uniformes não porosas e sistemas dependentes de temperatura (RUTHVEN, 1984; SING *et al.*, 1985).

**Figura 2** - Perfil das isotermas segundo Brunauer, Emmett e Teller (tipo I - V) e Perce (tipo VI).

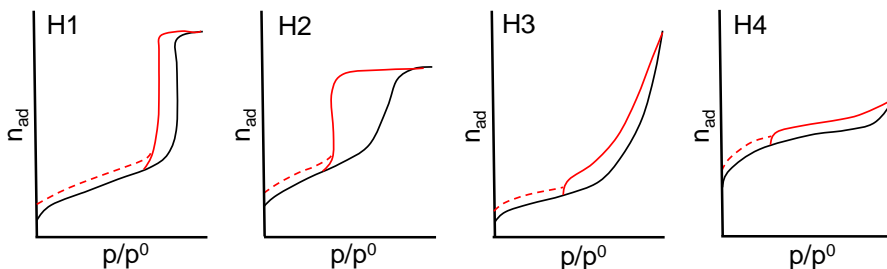


**Fonte:** Adaptado de Sing et al., 1985.

A histerese acontece quando a curva de adsorção e a curva de dessorção que formam a isoterma não coincidem. Aparece em isotermas de múltiplas camadas e é geralmente associada com condensação capilar em estruturas de mesoporos. Na condensação capilar, o espaço poroso residual que permanece após a adsorção em multicamadas é preenchido por um condensado da fase gasosa (RUTHVEN,1984).

As lacunas de histerese podem apresentar várias formas, sendo classificados segundo a IUPAC nos tipos apresentados na Figura 3. No **tipo H1**, a histerese se apresenta como ramos paralelos e verticais indicando distribuição estreita do tamanho de mesoporos, enquanto em histereses do **tipo H2** se observa o ramo de adsorção inclinado e o ramo de dessorção vertical, o que indica a presença de mesoporos com intercomunicação. O **tipo H3** apresenta ramos não paralelos e não verticais, e a mesoporosidade é mal definida. Já **tipo H4** é frequentemente observada para sólidos microporosos que apresentam lamelas em uma estrutura relativamente rígida (SING *et al.*, 1985).

**Figura 3** - Perfil das histereses segundo IUPAC.



**Fonte:** Adaptado de Sing et al., 1985.

Outra classificação que pode ser usada é a de Giles *et al.* (1960). As isotermas são divididas mais detalhadamente em quatro classes, baseadas na inclinação inicial da curva, e em cinco subgrupos relacionados às variações subsequentes. O perfil das curvas é apresentado na Figura 4.

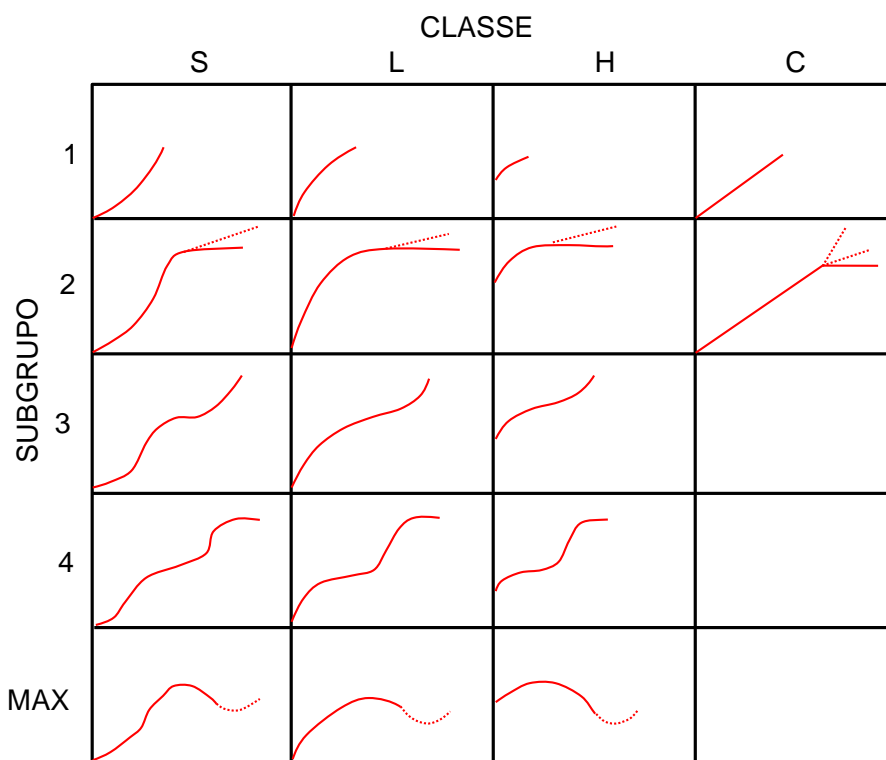
As isotermas da **classe S** representam a orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície, indicando que as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. A inclinação inicial das isotermas da **classe L** (Langmuir) demonstra que quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para uma molécula de adsorbato encontrar um sítio vago disponível.

Isotermas da **classe H** (*high affinity*) são representativas das isotermas em que o adsorbato tem uma elevada afinidade pelo adsorvente e, em soluções diluídas, é completamente adsorvido ou não quantificado. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado. As isotermas da **classe C** ("*constant partition*") são caracterizadas pela constante de partição entre o adsorbato, o adsorvente e a solução, até a máxima adsorção possível, em que ocorre uma mudança abrupta da reta inclinada para uma constante horizontal (GILES *et al.*, 1960; GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

O **subgrupo 1** agrupa as isotermas com sistema de adsorção em monocamadas incompletas, provavelmente devido a dificuldades no

experimento. No **subgrupo 2**, encontram-se isothermas com a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. O **subgrupo 3** é caracterizado por uma subida após um ponto de inflexão, enquanto o **subgrupo 4** indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato. O **subgrupo MAX** ocorre raramente e representa isothermas que apresentam um máximo de adsorção em altas concentrações de adsorbato, nesse caso as interações adsorbato-adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as adsorbato-adsorvente (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

**Figura 4** - Classificação de isothermas de adsorção segundo Giles *et al.* (1960), classes e subgrupos.



Fonte: Adaptado de Giles, Smith; Huitson, 1974.

### 1.2.2. Modelos de equilíbrio de adsorção

Existem várias teorias e equações que podem auxiliar na interpretação dos resultados de equilíbrio de adsorção. Essas equações provêm de modelos matemáticos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer – Emmet – Teller) (SING, 1985).

O modelo teórico de Langmuir se baseia na adsorção ocorrer em sítios uniformes, com mesma energia adsorvativa, recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de matéria adsorvida, sendo a adsorção reversível (ATKINS; PAULA, 2002).

É o modelo mais simples das isotermas de adsorção e sua equação (1), é representada abaixo, onde:  $Q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvida por grama do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $M$  é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ):

$$Q_e = \frac{K \cdot M \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (1)$$

A equação de Langmuir pode ser linearizada (equação 2), de forma a se obter mais facilmente as constantes  $K$  e  $M$  (KARADG *et al.*, 2006).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K \cdot M} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{M} \quad (2)$$

Os valores das constantes são utilizados no cálculo do parâmetro de equilíbrio  $R_L$  (fator de separação), que indica se a adsorção é favorável ou desfavorável. Valores de  $R_L$ , superiores a 1 indicam adsorção desfavorável, enquanto valores iguais a 1 indicam isoterma linear. Valores entre 0 e 1 são



os mais desejados, sendo indicadores de adsorção favorável, sendo o valor igual a zero obtido por isotermas irreversíveis (ROZADA *et al.*, 2008). O parâmetro  $R_L$  é calculado pela equação (3) a seguir.

$$R_L = \frac{1}{1 + M \cdot K} \quad (3)$$

O modelo teórico de Freundlich é baseado em superfícies em que nem todos os sítios são equivalentes, ou seja, possuem diferentes energias adsorptivas. O recobrimento é em multicamadas, e esse é, provavelmente, o que melhor representa os sistemas reais (ATKINS; PAULA, 2002). Sua equação (4) é a exponencial apresentada abaixo:

$$Q_e = K_F \cdot C e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Assim como no modelo teórico de Langmuir, o valor de  $Q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ). A constante  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e o  $n$  é uma constante relacionada à intensidade do processo de adsorção, em que os valores de  $n$  entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (HE *et al.*, 2014). A equação linearizada (5) da equação de Freundlich (KARADAG *et al.*, 2006) é apresentada a seguir:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

O modelo BET recebeu as iniciais do nome dos seus autores: Brunauer, Emmet e Teller, e é uma complementação do modelo de Langmuir. Esse modelo se aplica a sistemas em que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de

Langmuir, e cada molécula da primeira camada fornece um “sítio” para as camadas subsequentes. Sua equação é expressa pela equação (6), na qual  $Q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é cobertura da primeira camada,  $b$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $p_s$  é a pressão de saturação do sorbato na temperatura do sistema.

$$\frac{Q_e}{q_m} = \frac{(b \cdot p/p_s)}{(1 - p/p_s) \cdot (1 - p/p_s + bp/p_s)} \quad (6)$$

Tanto no modelo de BET quanto no de Langmuir não se assumem valores negativos em suas constantes. Caso isso ocorra, significa que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas no modelo (ATKINS; PAULA, 2002).

### 1.3. Adsorventes de baixo custo

O crescimento na demanda por novos adsorventes está associado à elevada eficiência dos processos de adsorção na remoção de compostos e a necessidade de tratamento de efluentes. Pesquisas vêm sendo direcionadas para o desenvolvimento de adsorventes alternativos de baixo custo, elevada capacidade adsorptiva e propriedades interativas distintas (BABEL; KURNIAWAN, 2003; CRINI, 2006).

Materiais alternativos têm sido utilizados como adsorventes, entre eles cinzas volantes de carvão, casca de amendoim e de arroz, madeira/serragem (NGAH; HANAFIAH, 2008), lama vermelha (KARIMI *et al.*, 2014), carvão de osso (HASSAN, AWWAD, ABOTERIK, 2008), resíduos de pneus (MOUSAVI *et al.*, 2010), lignina (SUHAS; CARROTT; RIBEIRO CARROTT, 2007), caroço de ameixa (NOWICKI; WACHOWSKA; PIETRZAK, 2010), fibras de coco (HONNANNAVAVAR; HOSAMAN, 2014), e o lodo de esgoto (SMITH *et al.*, 2009).

O lodo de esgoto continua a apresentar um problema ambiental devido a sua forma de disposição final. Uma opção atrativa é a conversão do lodo em adsorventes, pois esse processo promove a valorização econômica desse subproduto, além de proporcionar a eliminação de agentes patogênicos, mineralização dos constituintes orgânicos e redução substancial do volume do material (SING; AGRAWAL, 2008).

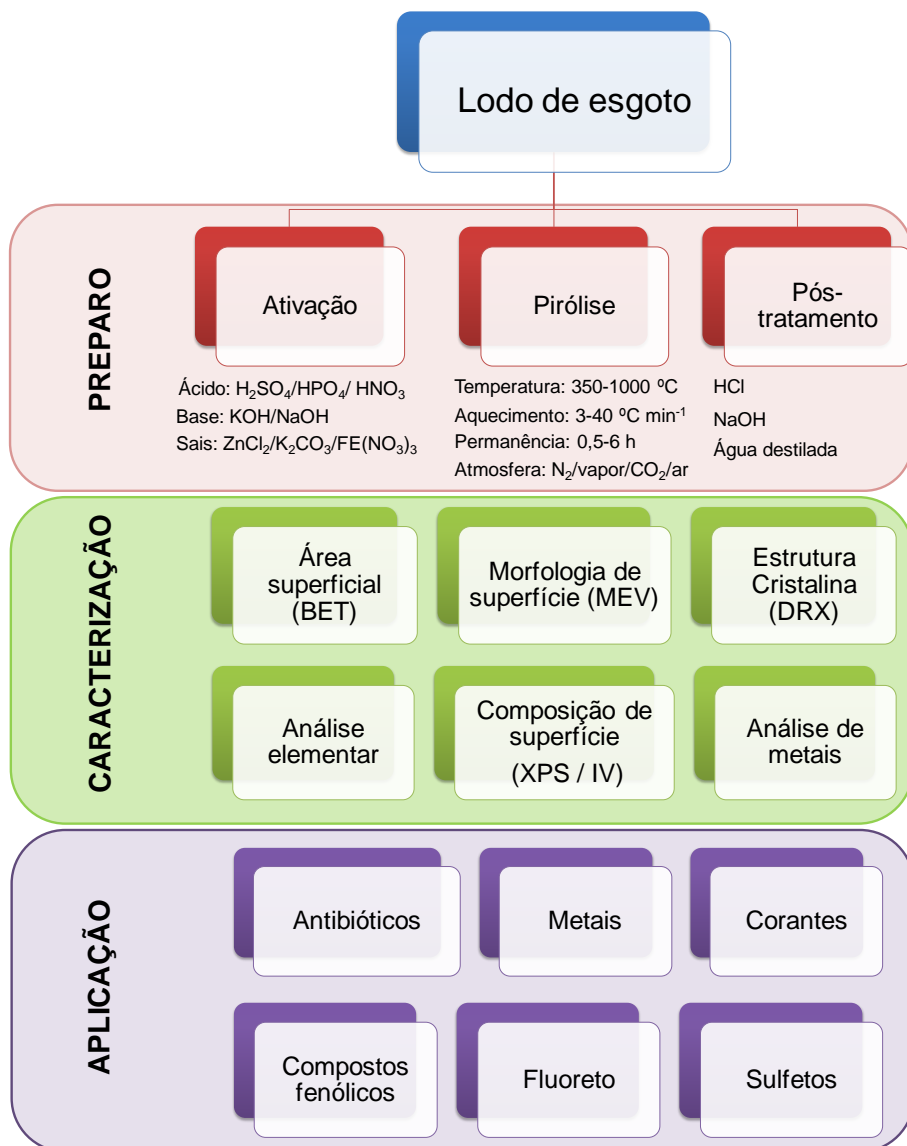
Lodos obtidos por tratamento de esgoto urbano e industrial são utilizados para o preparo de adsorventes. Xu, Yang e Spinosa (2015) esquematizaram em um diagrama com os principais aspectos no preparo de adsorventes a partir do lodo de esgoto (Figura 5).

Fatores que afetam as características físicas e químicas dos adsorventes relacionados à carbonização são a temperatura, tempo de permanência e taxa de aquecimento. A ativação do adsorvente pode ser física e química. Ativações físicas consistem em dois passos: o primeiro é uma carbonização a uma temperatura relativamente baixa (400-700 °C), normalmente em atmosfera de nitrogênio ou hélio, e logo após é realizada a ativação com um gás a alta temperatura (800-1200 °C). Os gases utilizados como agentes de ativação são como o N<sub>2</sub>, vapor, O<sub>2</sub>/Ar, sendo o CO<sub>2</sub> o mais utilizado (XU; YANG; SPINOSA, 2015).

Na ativação química, reagentes como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, ZnCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, são utilizados para aumentar a área superficial dos adsorventes. Fatores importantes na ativação química são a temperatura de ativação, o tipo e a concentração do agente ativante. Para o pós-tratamento, são normalmente utilizadas lavagens ácidas, alcalinas ou com água destilada, são utilizadas para reduzir o teor de cinzas e melhorar a área superficial e porosidade dos adsorventes (XU; YANG; SPINOSA, 2015).

A Tabela 1 reúne os principais parâmetros de preparo, caracterização e capacidade de adsorção de adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto urbano e industrial, utilizados na adsorção de compostos, como: antibióticos, metais, corantes, contaminantes orgânicos, compostos fenólicos, entre outros (SMITH *et al.*, 2009).

**Figura 5** - Esquema do processo de investigação de adsorventes preparados a partir de lodo de esgoto incluindo preparo, caracterização e utilização.



**Fonte:** Adaptado de Xu; Yang; Spinosa, 2015.

A isoterma de Langmuir é predominantemente utilizada para explicar a adsorção de diferentes compostos por adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto. Em relação aos adsorventes preparados para adsorção de metais, os que utilizam ativação química são mais efetivos, isso devido aos altos valores de área superficial obtidos com a ativação e a presença e disponibilidade dos grupos funcionais de superfície (XU; YANG; SPINOSA, 2015). Para uma mesma amostra de lodo de esgoto, o tratamento com ativação com  $ZnCl_2$  proporcionou aumentos de área superficial e capacidade de adsorção de 60 para  $472 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e 43 para  $64,1 \text{ mg g}^{-1}$  (ROZADA, *et al.*, 2008).

Quanto aos corantes, o azul de metileno é o adsorbato mais utilizado na avaliação da adsorção (SMITH *et al.*, 2009). O adsorbente com maior capacidade adsorptiva para esse corante ( $137 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi produzido por Rozada *et al.* (2007) a partir do lodo de esgoto ativado com  $ZnCl_2$ .

O fenol é uma molécula utilizada para a caracterização da capacidade de adsorção de compostos fenólicos, que são poluentes comumente encontrados em água (ROZADA, 2005). A sua utilização está relacionada ao tamanho da molécula, que penetra em poros com diâmetros superiores a 1 nm (HU; SRINIVASAN, 2001).

Trabalhos que utilizam uma mistura de lodo de esgoto com materiais com teores elevados de carbono para o preparo de adsorventes vêm sendo realizados. Estudos com materiais como milho, resíduo de filtro e resíduos sólidos de pneus são discutidos na literatura (ROZADA *et al.*, 2005; VELGHE *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2013, HE *et al.*, 2014).

O acréscimo da espiga de milho carbonizada no preparo de adsorventes ativados com KOH levou, aproximadamente, à duplicação do valor de área superficial (287 para  $591 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (WU *et al.*, 2013). Entretanto, o acréscimo de resíduos de pneus no preparo de adsorventes com lodo de esgoto não promoveu alterações significativas em relação à área superficial (Lodo:  $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Mistura de lodo com resíduo de pneu:  $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e capacidade adsorptiva (Lodo:  $9,8 \text{ mg g}^{-1}$ , Mistura de lodo com resíduo de pneu:  $10,1 \text{ mg g}^{-1}$ ) (ROZADA *et al.*, 2005).

**Tabela 1** - Preparo, caracterização e aplicação de adsorventes a partir do lodo de esgoto.

Tipo de lodo	Carbonização			Ativação			Pós-tratamento	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Modelo Isotherma	Compostos adsorvidos	Referência
	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (h)	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Agente Ativador	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (min)						
Lodo industrial	-	-	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	700	30	HCl	253	53	-	Fenol	MARTIN <i>et al.</i> , 2004
Lodo urbano	650	0,5	40	-	-	-	HCl/H <sub>2</sub> O	60	9,8	-	Fenol	ROZADA <i>et al.</i> , 2005
Lodo urbano	-	-	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	650	30	HCl/H <sub>2</sub> O	216	24,8	-	Fenol	ROZADA <i>et al.</i> , 2005
Lodo urbano	-	-	-	ZnCl <sub>2</sub>	650	30	HCl/H <sub>2</sub> O	472	81,6	-	Fenol	ROZADA <i>et al.</i> , 2005
Lodo urbano + residuo de pneus	650	0,5	40	-	-	-	HCl/H <sub>2</sub> O	59	10,1	-	Fenol	ROZADA <i>et al.</i> , 2005
Lodo industrial	950	0,5	10	-	-	-	-	132	109	-	H <sub>2</sub> S	BANDOSZ; BLOCK, 2006
Lodo urbano	950	0,5	10	-	-	-	-	141	45	-	H <sub>2</sub> S	BANDOSZ; BLOCK,

Lodo industrial	650	0,5	40	-	-	-	-	60	40,3	Lang	Pb <sup>2+</sup>	2006 ROZADA <i>et al.</i> , 2008
Lodo industrial	650	0,5	40	-	-	-	-	60	3	Freu	Cr <sup>2+</sup>	ROZADA <i>et al.</i> 2008
Lodo industrial	-	-	-	ZnCl <sub>2</sub>	650	30	HCl	472	64,1	Lang	Pb <sup>2+</sup>	ROZADA <i>et al.</i> , 2008
Lodo industrial	-	-	-	ZnCl <sub>2</sub>	650	30	HCl	472	15,4	Lang	Cr <sup>2+</sup>	ROZADA <i>et al.</i> , 2008
Lodo urbano	-	-	-	CO <sub>2</sub>	550	60	HCl/H <sub>2</sub> O	89,5	-	-	Substâncias orgânicas	PAN <i>et al.</i> , 2011
Lodo industrial	300	0,5	10	NaOH	700	3	-	139	518	-	Azul de Metileno	GÓMEZ-PACHECO <i>et al.</i> , 2012
Lodo industrial + resíduos de filtro	450	1,5	5	-	-	-	HCl	15	2,3	Freu	Cu <sup>2+</sup>	VELGHE <i>et al.</i> , 2012
-	300	0,5	10	-	-	-	-	47,0	-	Lang	Tetraciclina	OCAMPO-PÉREZ <i>et al.</i> , 2012
-	300	0,5	10	NaOH	700	3	-	47,0	672,0	Lang	Tetraciclina	OCAMPO-PÉREZ <i>et</i>

Lodo urbano	550	1,0	-	KOH	800	90	-	287	112,8	-	Azul de metileno	<i>al.</i> , 2012
Lodo urbano + espiga de milho	550	1,0	-	KOH	800	90	-	591	187,5	-	Azul de metileno	WU <i>et al.</i> , 2013
Lodo industrial	-	-	-	ZnCl <sub>2</sub>	500	60	HCl/H <sub>2</sub> O	29,2	20,3	Lang	Azul de metileno	ZAINI <i>et al.</i> , 2013
Lodo industrial	-	-	-	KOH	500	60	H <sub>2</sub> O/HCl/H <sub>2</sub> O	79,4	20,6	Lang	Azul de metileno	ZAINI <i>et al.</i> , 2013
Lodo urbano + Talo de milho	-	-	-	ZnCl <sub>2</sub>	600	90	HCl/H <sub>2</sub> O	287,6	227,3	Lang	Demanda química de oxigênio	HE <i>et al.</i> , 2014

$S_{BET}$ : Área superficial específica calculada pela equação BET, Lang: Langmuir; Freu: Freundlich.

**Fonte:** Elaborado pela autora.



#### 1.4. Compostos lipofílicos da madeira

O Brasil se encontra na quarta colocação no ranking dos maiores produtores mundiais de celulose, e na nona em fabricação de papel. Em 2012, o segmento foi responsável pela produção de mais de 13 milhões de toneladas de celulose e 10 milhões de toneladas de papel. (BRACELPA, 2014).

O melhoramento genético promoveu o desenvolvimento de clones resistentes a pragas e doenças, de crescimento rápido e com fibras de melhor qualidade. Essas melhorias, somadas ao clima favorável e aos avanços nas tecnologias de manejo das áreas, fazem das florestas plantadas do Brasil as mais produtivas do mundo, com ciclos de produção de aproximadamente sete anos e produtividade média de 44 m<sup>3</sup>/ha/ano (MAIOLINO; MATOS, 2010).

A madeira de folhosas é composta por fibras, responsáveis pela sustentação, elementos de vaso (condução) e células parenquimáticas (armazenamento). A parede celular dessas células é formada majoritariamente por macromoléculas de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina. Outros componentes intracelulares encontrados são os extrativos e os sais inorgânicos, também denominados de cinzas (de GRUYTER, 2009).

Extrativos da madeira têm sido estudados principalmente por pesquisadores do setor de celulose e papel por esses componentes causarem problemas no processo de produção. No processo de obtenção de polpa, a celulose é extraída da madeira através de uma digestão alcalina. Atualmente, o processo químico de produção de celulose branqueada mais utilizado é o kraft, por gerar polpas mais puras. Após a digestão, a mistura de polpa e licor negro é separada por intermédio de lavagens em múltiplas etapas nas quais a água mais limpa é adicionada ao último lavador, e reutilizada para realimentar o equipamento anterior, até obtenção da polpa marrom (MANJI *et al.*, 2005).

Os extrativos lipofílicos são difíceis de remover na linha de lavagem de celulose e muitas vezes formam depósitos pegajosos denominados *pitch*, que aderem aos equipamentos do processo, por exemplo, telas e fios, e podem dar origem a manchas no papel (KEKKONEN *et al.*, 2001; HUBBE; ROJAS; VENDITTI, 2006; de GRUYTER, 2009; STACK *et al.*, 2014).

Estudos sobre a caracterização química do *pitch* foram realizados e apontaram semelhanças entre a composição do *pitch* e da madeira, sendo alguns compostos identificados em ambos os materiais. Dentre os compostos orgânicos que formam o *pitch*, a maior porcentagem corresponde a ácidos graxos, havendo ainda a possibilidade de se encontrarem hidrocarbonetos, alcoóis e esteróis, considerando que o  $\beta$ -sitosterol representa uma parcela expressiva dos compostos tanto nos extrativos da madeira, quanto nos depósitos de *pitch* (del RIO *et al.*, 1998, CRUZ; BARBOSA; MALTHA, 2006, SILVÉRIO *et al.*, 2007).

A deposição desse material pode ser influenciada pela época do ano, espécie da madeira utilizada e mudanças nas condições da linha de pesquisa. A complexidade de sua composição química é um dos fatores que colaboram para que a formação do *pitch* no processo de polpação permaneça como um problema para a indústria de celulose e papel (VALTO; KNUUTINE, ALÉN, 2012).

Modificações realizadas nos circuitos das águas, como o fechamento dos circuitos e recirculação de filtrados, auxiliam no acúmulo de impurezas no processo. Essas medidas foram necessárias devido ao aumento da preocupação com os impactos ambientais e alterações na legislação, que estabelecem limites para a captação de água de mananciais pelas indústrias (ANDRADE; d'ANGELO, 2006).

As metodologias e processos que vêm sendo utilizados para o controle do *pitch* contemplam o melhoramento genético de clones e armazenamento da madeira (diminuição do teor de extrativos), métodos biológicos que utilizam a incubação de fungos e bactérias na madeira (GUTIÉRREZ; del RIO; MARTÍNEZ, 2009), método enzimático (LIU *et al.*, 2012), e uso de materiais surfactantes, dispersantes e adsorventes (XIAO *et al.*, 2014).

O controle do *pitch* baseado no uso de talco como adsorvente é comumente utilizado, pois, o talco ao se agregar ao *pitch* diminui sua pegajosidade, sendo essa aglomeração (talco-*pitch*) não aderente e removível do sistema durante as lavagens (GUTIÉRREZ; del RIO; MARTÍNEZ, 2009; GANTENBEIN *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011).

No entanto, o uso exclusivo do talco não é suficiente para o controle total do *pitch*, e estudos vêm desenvolvendo modificações no talco de modo a aumentar sua eficiência no processo, além da utilização de surfactantes minerais similares (MICHALIK *et al.*, 2008; GAO *et al.*, 2011; LI; LIU, 2011; MIAO; HUANG, CHEN, 2013).

Por se tratar de um mineral, o uso do talco ainda pode ser considerado um problema ambiental em função da sua condição finita na natureza, bem como dos impactos provenientes da sua extração. Além disso, a extração, processamento e adaptação do talco para o uso na indústria de papel e celulose é um processo que demanda elevados valores das empresas.

Dessa forma, esse estudo concentrou-se, primeiramente, no preparo de adsorventes a partir do lodo de esgoto, em diferentes temperaturas de calcinação, e análise de porosidade, estrutura de superfície e desempenho na adsorção de compostos lipofílicos da madeira. Posteriormente, objetivou-se o estudo dos parâmetros de adsorção e análise de isotermas e avaliação do desempenho de lodos obtidos de dez cidades na adsorção de compostos representativos de quatro classes de extrativos da madeira.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo o preparo de adsorventes de baixo custo a partir do lodo de esgoto e a avaliação da adsorção de compostos lipofílicos da madeira.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Preparar adsorventes a partir da calcinação do lodo de esgoto.
- Caracterizar os adsorventes produzidos quanto à área superficial e estrutura morfológica de superfície.
- Comparar a eficiência da ação dos adsorventes produzidos ao talco na adsorção dos compostos lipofílicos da madeira, potenciais formadores do *pitch*.
- Estudar os parâmetros de adsorção e análise das isotermas
- Otimizar o tempo de calcinação do adsorvente.
- Avaliar a eficiência de adsorventes obtidos a partir de lodos de esgoto de dez cidades.

## CAPÍTULO 2 - PREPARO DE ADSORVENTES A PARTIR DO LODO DE ESGOTO EM SETE TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DA MADEIRA

### RESUMO

O lodo de esgoto é um subproduto do tratamento das águas residuárias e, quando tratado, pode ser utilizado como adsorvente. Entretanto não existem estudos desse sendo utilizado como adsorvente de compostos lipofílicos da madeira. Esses compostos são precursores do *pitch*, material resinoso que, quando formado, ocasiona prejuízos às indústrias de celulose e papel. O lodo de esgoto foi utilizado para produção de adsorventes a partir da calcinação em sete temperaturas (400-1000 °C) durante cinco horas. As propriedades de morfologia e área superficial específica dos adsorventes produzidos foram avaliadas. Os adsorventes foram utilizados no estudo de adsorção de compostos lipofílicos da madeira e os resultados foram comparados com o talco. A correlação entre a temperatura de calcinação e a área superficial BET, que variaram de 0,73 - 23,4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> foi evidenciada. Os adsorventes obtidos por calcinação entre 400 e 800 °C apresentaram valores de S<sub>BET</sub> superiores ao talco (5,25 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) e aqueles produzidos a 600 e 700 °C apresentaram maior potencial de adsorção (94%), enquanto o talco removeu 11,8% dos extrativos. O conjunto de resultados indica que os adsorventes produzidos a partir do lodo de esgoto podem ser utilizados em substituição ao talco na remoção dos compostos lipofílicos da madeira.

Palavras-chave: Lodo de esgoto. *Pitch*. Adsorventes. Extrativos. Madeira.

## 1. INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto é um subproduto do processo de tratamento de efluentes nas ETEs - Estações de Tratamento de Esgoto. A natureza desse resíduo é complexa e depende do tipo de tratamento empregado e da fonte de produção. É, comumente, composto por uma mistura de sólidos, minerais e orgânicos, que apresentaram modificação química, física e/ou biológica (FONTS *et al.*, 2012).

O rigor previsto nas legislações para a disposição e uso do lodo de esgoto, associado ao crescimento da produção, sinalizam para usos alternativos do lodo de esgoto. Uma opção é a conversão do lodo em adsorventes, o que propiciaria a valorização econômica de um resíduo das estações de tratamento de esgoto (SING; AGRAWAL, 2008).

Algumas pesquisas desenvolvidas utilizam o lodo de esgoto na produção de adsorventes a partir de ativação química seguida de pirólise (ROZADA *et al.*, 2005; SMITH *et al.*, 2009; ZAINI *et al.*, 2013). Os resultados tem mostrado que os adsorventes a partir do lodo de esgoto podem ser utilizados para diferentes aplicações com alta eficiência, como adsorção de metais (KURNIAWAN *et al.*, 2006; FANG *et al.*, 2010), corantes têxteis (RAFATULLAH *et al.*, 2010; ZAINI *et al.*, 2013), fármacos (OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2012; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013) e no tratamento de água (ROZADA *et al.*, 2005; YU; ZHONG, 2006).

Entretanto, nenhum destes adsorventes tem sido utilizado na remoção de compostos lipofílicos presentes na madeira de eucalipto. Devido às exigências ambientais, indústrias do setor de celulose e papel têm sido obrigadas a reduzir o consumo de água com fechamento de circuitos do processo, e isso tem permitido que componentes lipofílicos da madeira saponificáveis (ácidos graxos e seus sais, resinas ácidas e ésteres graxos) e insaponificáveis (ésteres de cera de ácidos graxos, glicerídeos, alcoóis graxos e esteróis) permaneçam dissolvidos na fase aquosa durante as etapas de processamento da polpa.

O acúmulo da fração desses extrativos durante o processo da produção de celulose e papel pode gerar um depósito pegajoso, denominado *pitch*, que se aglomera e acumula formando pintas no papel e outros tipos de prejuízos, podendo ainda se depositar no maquinário e nos equipamentos, demandando assim, maior manutenção e, conseqüente, perda de produção (HUBBE; ROJAS; VENDITTI, 2006; STACK *et al.*, 2014). Finalmente, o principal mecanismo de controle do *pitch* que tem sido feito é o uso de talco (silicato de magnésio) como adsorvente. Entretanto, a grande quantidade de talco requerida resultada em uma despesa onerosa para as empresas de celulose e papel.

O talco é utilizado para reduzir a pegajosidade dos depósitos de *pitch* sendo retirado durante a etapa de lavagem. Essa é uma alternativa viável, pois a polpa contaminada com *pitch* apresenta pintas pretas, ocasionando queda significativa em seu valor comercial e não pode ser direcionada para o mercado externo.

O objetivo desse estudo foi sintetizar adsorventes a partir do lodo de esgoto, caracterizar sua estrutura (área superficial específica e porosidade) e avaliar a eficiência na adsorção de compostos lipofílicos da madeira de eucalipto, a fim de compará-los com o talco utilizado pelas indústrias.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Materiais**

Os padrões (ácido hexanodioico e tetracosano) foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). Clorofórmio, diclorometano, ácido clorídrico grau CLAE-UV, sulfato de sódio anidro ( $\geq 99\%$ ) e hidróxido de sódio foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

No experimento de adsorção foi avaliado o talco industrial da Xilosorb (São Paulo, Brasil). A serragem foi obtida de plantios em Guanhães (MG) de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, abatido aos seis anos.

Os adsorventes foram obtidos a partir de amostras de lodo de esgoto seco da estação de tratamento de esgoto de Montes Claros (Minas Gerais, Brasil). A coleta foi realizada no leito de secagem segundo a ABNT/NBR 10007:2004 e, após coletadas, as amostras foram armazenadas na geladeira a 4°C.

### **2.2. Equipamentos**

Para o preparo dos adsorventes, utilizou-se forno mufla (microprocessador – Infogel/Fornos Genga); no preparo das amostras, utilizaram-se extrator soxtec da Marconi (São Paulo, Brasil), agitador magnético tecnal (TE-0851), pHmetro microprocessado da Quimis (São Paulo, Brasil), Banho Maria Dubnoff 304 TPA da Nova Ética (São Paulo, Brasil), evaporador rotativo da BUCHI (Rotavapor® R-100, São Paulo, Brasil); centrífuga (Kindly, São Paulo, Brasil) e balança analítica Shimadzu (modelo AUW220D).

### **2.3. Adsorventes a partir do lodo de esgoto**

Amostras de 10,000 g do lodo de esgoto foram calcinadas em forno mufla. Após atingir temperatura final, as amostras permaneceram no forno por cinco horas. Foram preparados adsorventes em sete temperaturas 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. O resíduo da calcinação foi lavado com



solução de NaOH 0,4 % (m/v) (25 mL de solução por grama de adsorvente) e seco em estufa por 20 horas a 60 °C. Posteriormente, o adsorvente foi triturado e peneirado em tamis com tela de 32 *mesh*. Os adsorventes preparados foram identificados como Ad400, Ad500, Ad600, Ad700, Ad800, Ad900 e Ad1000, indicando as respectivas temperaturas em que foram obtidos.

#### **2.4. Caracterização dos adsorventes**

Para o estudo da morfologia de superfície dos adsorventes, amostras foram pulverizadas com ouro e observadas sob microscópio eletrônico de varredura (SEM, HITACHI TM 3000).

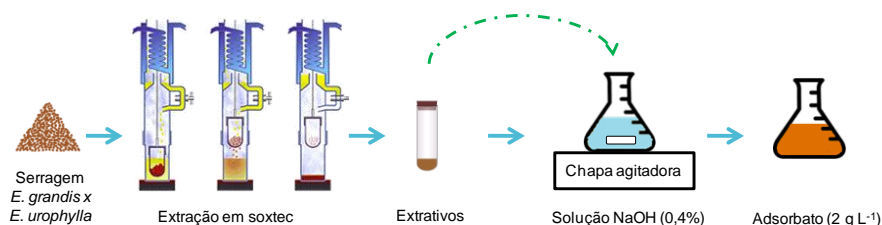
Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos adsorventes foram mensurados a 77 K, utilizando o analisador Micrometrics TriStar® II 3020. Após as análises, as amostras foram degaseificadas por 16 h a 573 K. A equação de Brunauer Emmett Teller (BET) foi utilizada para calcular a área superficial específica (ASE) a partir dos dados obtidos da adsorção a pressões relativas entre 0.05 e 0.3. O volume de poro ( $V_p$ ) e distribuição de poro ( $D_p$ ) foram calculados pelo método de Barrett Joyner Halenda (BJH).

#### **2.5. Experimento de adsorção**

A metodologia para obtenção de extrativos da madeira foi adaptada da Tappi T 204 cm-97 (1997) realizada por Silvério *et al.* (2007). Estudos de comparação de obtenção de extrativos da madeira em soxhlet e em soxtec revelaram que 17 horas de extração em soxhlet proporcionam resultados semelhantes estatisticamente a um hora em soxtec (SITHOLË; VOLLSTAEDT; ALLEN, 1991). Desse modo, os extrativos lipofílicos da madeira foram obtidos a partir da extração com clorofórmio em aparelho tipo soxtec. 10,000 g de serragem de madeira foram submetidos à extração por uma hora. Após a extração, a amostra foi lavada por 30 minutos com o respectivo solvente e os extratos obtidos concentrados no próprio aparelho. A massa do resíduo obtido foi medida.

Aos extrativos foi adicionada solução aquosa de NaOH a 0,4 % (m/v), de modo a se obter concentração de extrativos de 2 g L<sup>-1</sup>. Esse sistema coloidal (adsorbato) foi homogeneizado em chapa de agitação magnética por uma hora, a 40 °C. A sequência de etapas desse procedimento é ilustrada na Figura 1.

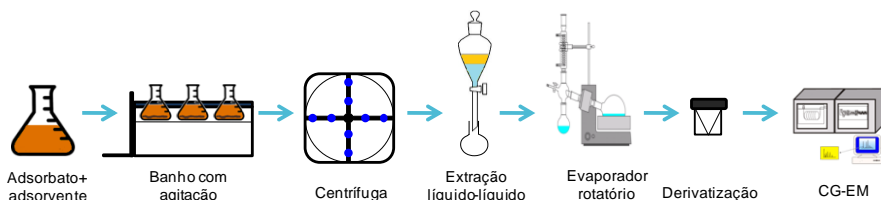
**Figura 1** - Sequência de etapas para obtenção dos extrativos e preparo do adsorbato.



**Fonte:** Elaborado pela autora. Imagem soxtec disponível em: <http://www.particletesting.com/Services-Provided/SurfaceArea.aspx>

Vinte mililitros desse adsorbato foram colocados em contato com amostras de 400 mg dos adsorventes obtidos a partir do lodo, sob agitação constante (100 rpm) a 25 °C, por duas horas. O procedimento foi realizado em triplicata, em banho-maria com agitação. Em seguida, o sistema foi centrifugado a 3000 rpm por dez minutos. A fase líquida foi recolhida e acidificada com solução de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> até atingir pH~1 e, em seguida, submetida à extração líquido-líquido com clorofórmio (3 x 10 mL). A fase orgânica combinada foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada em evaporador rotativo, sob pressão reduzida, e a massa do resíduo obtido foi medida. Esse mesmo procedimento foi repetido com o adsorbato sem a adição de adsorvente e com o talco. A sequência de etapas desse procedimento é ilustrada na Figura 2.

**Figura 2** - Sequência de etapas do processo de adsorção dos compostos lipofílicos da madeira pelos adsorventes preparados.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

A quantidade de extrativos adsorvidos (mg) por grama de adsorvente,  $Q_e$ , foi calculada pela equação (1),

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V_t}{M} \quad (1)$$

e a porcentagem de extrativos adsorvida foi calculada de acordo com a equação (2),

$$\%Ads = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i} \quad (2)$$

em que,  $C_i$  e  $C_e$  representam as concentrações inicial e após adsorção em  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente,  $M$  é a massa de adsorvente (g) e  $V_t$  o volume total da solução (L) usados no experimento de adsorção.

## 1.6. Análise cromatográfica

A análise qualitativa e quantitativa dos compostos lipofílicos, antes e após adsorção, foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), seguindo a metodologia de derivatização e análise de extrativos de SILVÉRIO (2007). O resíduo obtido após o processo de adsorção foi derivatizado com 60  $\mu\text{L}$  de piridina e 100  $\mu\text{L}$

de BSTFA (*N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida). O sistema foi aquecido a 70 °C por 30 minutos. Da solução obtida, 1  $\mu$ L foi injetado. Foram utilizados como padrões internos o ácido hexanodioico e o tetracosano.

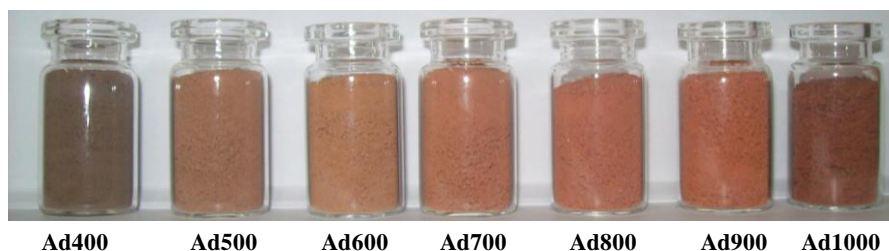
As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (GC 7890A) acoplado ao espectrômetro de massas (MS 5975C), utilizando coluna capilar DB-5MS (Agilent Technologies), fase estacionária de sílica fundida composta por 5% fenil e 95% dimetilsiloxano, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25  $\mu$ m e Hélio (99,9999% de pureza) como gás de arraste a um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>, razão de divisão de fluxo do injetor (*split*) 1:10, volume injetado 1  $\mu$ L. As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura do injetor de 290 °C, temperatura do forno iniciando em 80 °C por 5 minutos, aumentando de 80 °C a 285 °C a uma taxa de 4 °C min<sup>-1</sup>, a temperatura final permaneceu em 285 °C por 40 minutos. A temperatura do detector e da interface do sistema CG-EM foi de 290 °C. O detector de massas foi operado no modo impacto de elétrons (70 eV) e analisador de massas quadrupolar operando com varredura na faixa de 65 a 650 u. A identificação dos componentes dos extratos foi realizada por comparação com os espectros de massas do banco de dados espectrais (NIST 2.0) e através da injeção de substâncias padrão.

## 2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.1. Preparo dos adsorventes

Após calcinação, foram obtidos sete adsorventes com diferentes colorações, como pode ser observado na Figura 3.

**Figura 3** - Fotografia dos adsorventes preparados sob sete diferentes temperaturas de calcinação (400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C), por cinco horas.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

Foi observada redução da massa inicial do lodo em aproximadamente 40% (Tabela 1). Isso acontece devido à volatilização de compostos orgânicos, que são liberados da matéria orgânica deixando espaços (poros) livres para a adsorção (NIEDERSBERG, 2012). Também é possível observar na Tabela 1 que o aumento na temperatura promoveu uma diminuição no rendimento de adsorvente. Trabalhos anteriores que estudaram o efeito da temperatura de pirólise no rendimento de adsorventes observaram a mesma tendência nos resultados (SANCHEZ *et al.*, 2009; HOSSAIN *et al.*, 2011).

**Tabela 1** - Média das massas utilizadas para preparo e rendimento dos adsorventes produzidos nas sete temperaturas de calcinação.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)	DPR (%)
Ad400	10,0004	4,9111	66,3818	1,5473
Ad500	10,0006	4,5713	61,7871	0,7008
Ad600	10,0001	4,5211	61,1112	0,4280
Ad700	10,0002	4,5113	60,9790	0,4508
Ad800	10,0004	4,4104	59,6133	0,3769
Ad900	10,0003	4,4057	59,5506	0,1191
Ad1000	10,0006	4,3523	58,8279	1,1182

DPR: desvio padrão relativo

**Fonte:** Elaborado pela autora.

## 2.2. Caracterização dos adsorventes

### 2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada visando observar a morfologia da superfície dos adsorventes e do talco. Na Figura 4, obtida com magnitude 2000x, observou-se que os adsorventes produzidos a partir do lodo de esgoto apresentaram estrutura de superfície semelhante entre si, apresentando partículas de formas indefinidas como poros de variados tamanhos devido à composição heterogênea do lodo de esgoto.

É comumente observado na literatura que adsorventes obtidos a partir do lodo de esgoto apresente superfície irregular, largo diâmetro de poros e matéria inorgânica sob a superfície (VELGHE *et al.*, 2012). A pirólise tem um efeito catalítico na formação de estruturas porosas nos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto (XIE *et al.*, 2013), isso porque a pirólise modifica a morfologia de superfície que passa de densa, relativamente lisa e sem poros perceptíveis, para uma superfície porosa (PAN *et al.*, 2011; ZAINI *et al.*, 2013).

Comparações da microscopia eletrônica de varredura de adsorventes antes e após lavagens com ácido clorídrico e água destilada mostraram que a lavagem também afeta a superfície do material adsorvente de uma estrutura de difícil identificação de poros para uma estrutura porosa e rugosa (FANG *et al.*, 2010).

No talco, foi observada superfície uniforme, com distribuição padrão em laminado, comum devido à composição homogênea do mineral (GAO *et al.*, 2011). Com base nessas imagens, pôde-se concluir que a rugosidade dos adsorventes produzidos é superior à apresentada pelo talco.

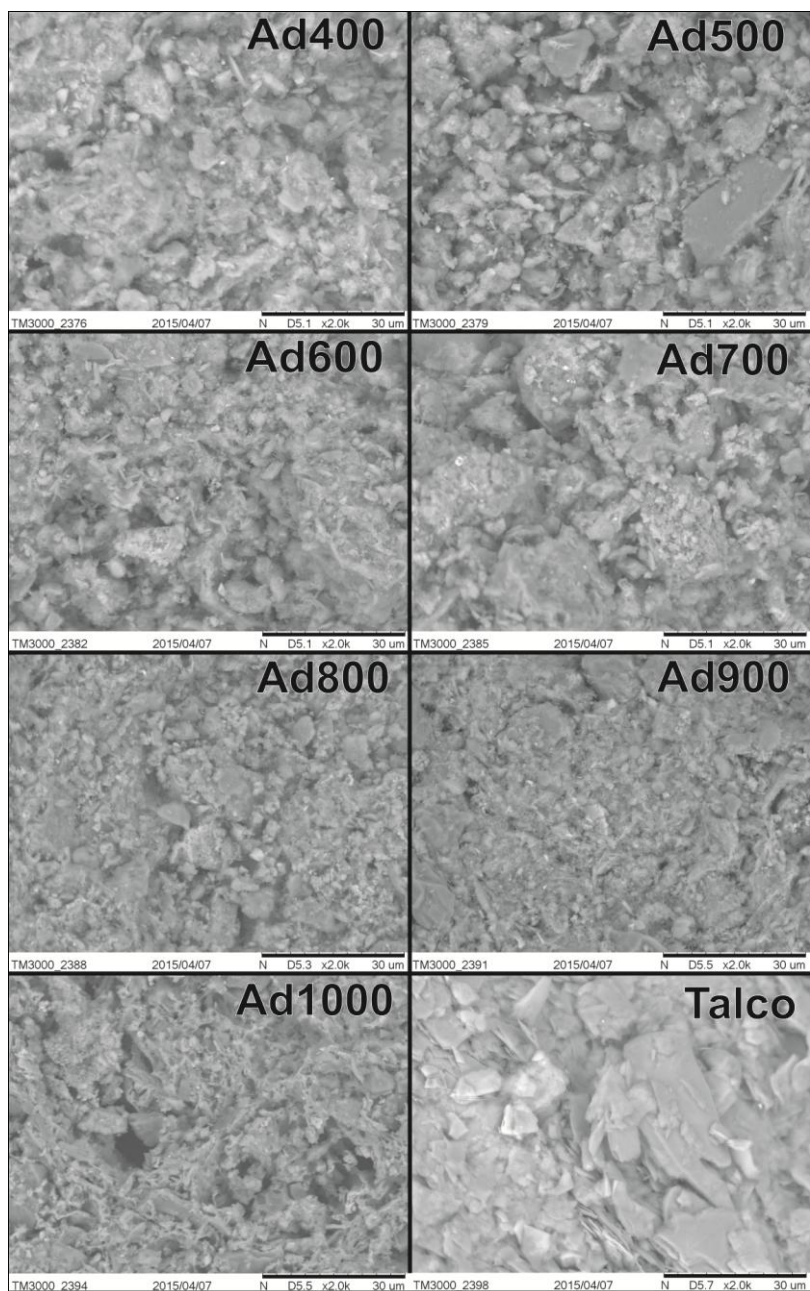
### 2.2.2. Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> foram utilizadas para obtenção de parâmetros da estrutura porosa como área superficial, distribuição e tamanho de poros. Todos os adsorventes obtidos e o talco apresentaram isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> do **tipo IV** e **H3** de histerese, de acordo com a classificação da IUPAC (SING *et al.*, 1985), indicando que a superfície dos adsorventes é principalmente composta por mesoporos e exibe características de adsorção em multicamadas (Figura 5).

Pesquisadores obtiveram isoterma com o mesmo perfil e classificação para adsorção de íons de cádmio por grânulos magnéticos de quitina (TANG *et al.*, 2014) e para estudo de adsorção com demanda química de oxigênio por adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto (HE *et al.*, 2014).

A presença de mesoporos é evidenciada pelos resultados de diâmetro médio de poro dos adsorventes (Tabela 2.2), que variaram entre 15 - 24 nm, permanecendo dentro da faixa estabelecida pela IUPAC para mesoporos (2 - 50 nm).

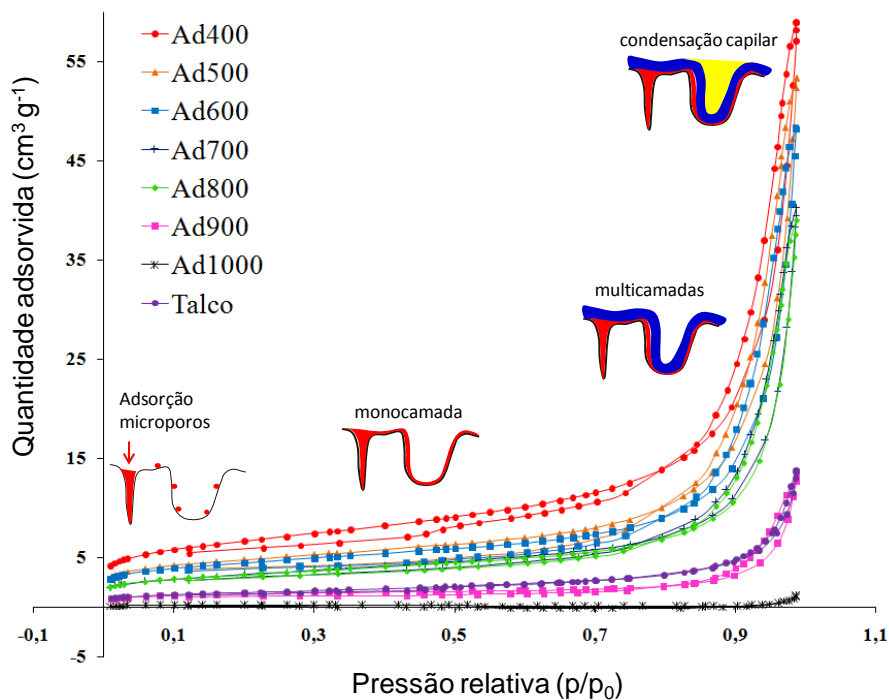
**Figura 4** - Micrografias eletrônicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto nas sete temperaturas de calcinação e do talco.



**Fonte:** Elaborado pela autora.



**Figura 5** - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelos sete adsorventes preparados e talco.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

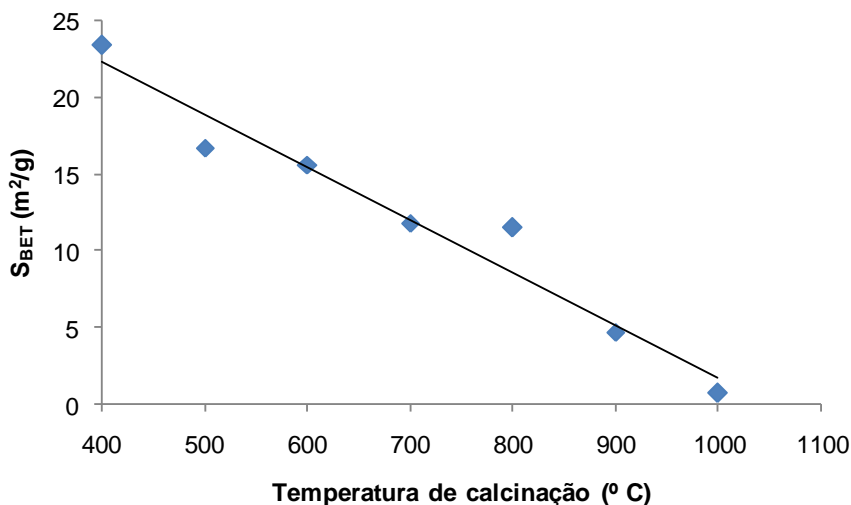
Os valores de  $S_{BET}$  foram maiores para os adsorventes preparados nas menores temperaturas (Tabela 2). O aumento da temperatura de calcinação contribuiu diretamente para a redução da área de superfície dos sólidos (Figura 6). O Ad400 apresentou o maior valor de  $S_{BET}$  ( $23,400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), enquanto no talco foi observado o valor de  $S_{BET}$  de  $5,250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , superior somente aos adsorventes Ad1000 ( $0,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e Ad900 ( $4,710 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

A temperatura de pirólise influencia na morfologia e estrutura de superfície e, diferentemente dos resultados observados, os valores de área superficial específica e volume de poro geralmente aumentam com o acréscimo de temperatura (XU; YANG; SPINOSA, 2015).

As áreas superficiais obtidas pelos adsorventes foram inferiores às encontradas em trabalhos que utilizam adsorventes produzidos a partir do lodo de esgoto (YU; ZHONG *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2014), entretanto, nesses

trabalhos foram utilizados reagentes para ativação química dos adsorventes, o que refletiu em valores maiores de área superficial (ROZADA *et al.*, 2005; VELGHE *et al.*, 2012; KONG *et al.*, 2013).

**Figura 6** - Influência da temperatura de calcinação nos valores de  $S_{BET}$  (área superficial específica).



**Fonte:** Elaborado pela autora.

Na Tabela 1 (cap 1, p. 37), é possível observar que os adsorventes com menores áreas superficiais são aqueles que não foram ativados e que a ativação pode aumentar em até sete vezes os valores de área superficial. Entretanto, neste estudo, visamos à não utilização de reagentes químicos para melhorar as áreas superficiais, o que reflete em um menor custo e simplificação do processo de preparo do adsorvente.

**Tabela 2** - Área superficial e porosidade dos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto e do talco.

Adsorvente	Área superficial		Porosidade
	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume ( $cm^3 g^{-1}$ )	Diâmetro (nm)
Ad400	23.4	0.002	16.7
Ad500	16.7	0.002	22.1
Ad600	15.6	0.002	21.0
Ad700	11.8	0.001	20.6
Ad800	11.5	0.001	21.3
Ad900	4.70	0.001	24.1
Ad1000	0.70	0.000	23.0
Talco	5.30	0.000	15.7

**Fonte:** Elaborado pela autora.

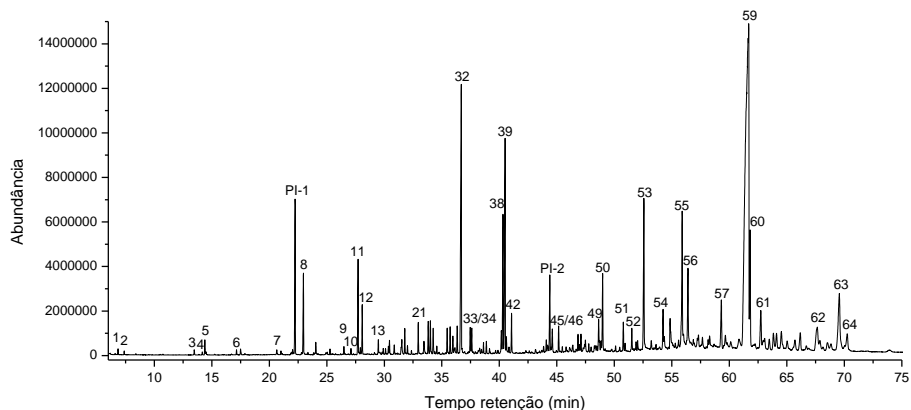
### 2.2.3. Análise qualitativa da adsorção

O cromatograma dos extrativos lipofílicos da madeira (Figura 7) revelou a presença de 64 compostos com destaque para o  $\beta$ -sitosterol, que representou 41% da área cromatográfica total, e para os ácidos hexadecanoico e octadec-9-enoico com áreas cromatográficas de 7,6 % e 5,2 %, respectivamente (Tabela 3, p. 62).

As classes de compostos predominantes nos extrativos analisados foram esteroides e ácidos graxos, sendo também encontrados alcoóis graxos e compostos aromáticos. Os ácidos graxos representaram 31,1 % da área cromatográfica total e esteroides 46 %.

Compostos como os ácidos tetradecanoico (19), pentadecanoico (25), (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico (38), (Z)-octadec-9-enoico (39), octadecanoico (42), icosanoico (46), heneicosanoico (48), docosanoico (50), tetracosanoico (53) foram encontrados em extrativos da madeira de eucalipto por pesquisas brasileiras (BARBOSA; MALTHA; CRUZ, 2005, SILVÉRIO *et al.*, 2007) e espanholas (del RIO; ROMERO; GUTIERREZ, 2000; RENCORET; GUTIÉRREZ; del RIO, 2007).

**Figura 7** - Cromatograma de íons totais do extrato lipofílico da madeira antes da adsorção. PI-1 e PI-2: Padrões internos: ácido hexanodioico e tetracosano, respectivamente. Os números dos picos referem-se aos compostos da Tabela 3 (p. 62).



**Fonte:** Elaborado pela autora.

A Tabela 3 (p. 62) apresenta as áreas relativas dos compostos que foram detectados nos extrativos lipofílicos da madeira antes e após a adsorção. Dos 64 compostos detectados, 12 não foram identificados, e, dos 46 identificados, 26 foram encontrados em extrativos da madeira em outros trabalhos (FERNANDEZ; WATSON; BREUIL, 2001; BARBOSA; MALTHA; CRUZ, 2005; RENCORET; GUTIÉRREZ; del RIO, 2007; SILVÉRIO *et al.*, 2007).

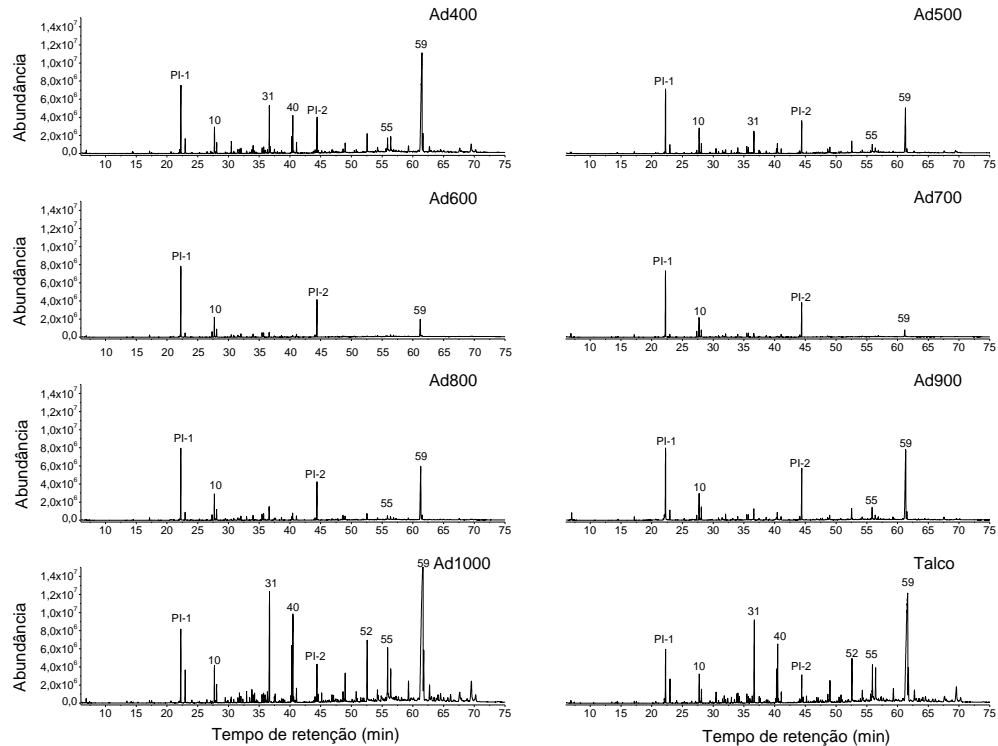
Após adsorção dos extrativos lipofílicos da madeira, os resíduos sólidos obtidos foram derivatizados e analisados por CG-EM. Os cromatogramas obtidos são apresentados na Figura 8.

Foi observada redução da quantidade de sinais nos cromatogramas após adsorção. Dos 64 compostos iniciais, o Ad700 removeu 59 % dos compostos, seguido pelo Ad600 (55 %), Ad900 e Ad800, com 42 % e 41 % de compostos removidos, respectivamente. Os adsorventes obtidos em 400 °C e 500 °C apresentaram menor remoção, com 20 % e 28 % de compostos removidos, respectivamente, apesar de apresentarem valores superiores de área superficial. O Talco removeu apenas 2 % dos compostos.

Trabalhos anteriores associam valores baixos de área superficial com a presença de mesoporos e macroporos, o que seleciona o tamanho das moléculas que serão adsorvidas (PAN *et al.*, 2011; HE *et al.*, 2014). Desse modo os adsorventes obtidos entre 600 °C e 800 °C, que apresentaram valores intermediários de área superficial e volume de poros, revelaram maior afinidade para as moléculas em estudo. Vale ressaltar que os compostos que apresentaram maior retenção aos adsorventes foram  $\beta$ -sitosterol e ácidos graxos.

Os compostos  $\beta$ -sitosterol e estigmastanol estão presentes em todas as espécies de madeira estudadas, e os esteroides são os principais compostos encontrados em depósito de *pitch* durante o processo de produção do papel (RENCORET; GUTIÉRREZ; del RIO, 2007). Desse modo, os altos níveis de remoção dos compostos  $\beta$ -sitosterol (96 % de adsorção),  $\beta$ -sitostanol (97 % de adsorção), campesterol (100 % de adsorção) e ácidos graxos (90 % de adsorção) pelo Ad700 evidenciam a eficiência desse adsorvente na remoção de compostos potenciais formadores do *pitch*.

**Figura 8** - Cromatogramas de íons totais dos resíduos dos extrativos lipofílicos da madeira após adsorção. PI-1 e PI-2: Padrões internos: ácido hexanodioico e tetracosano, respectivamente. Os números dos picos referem-se aos compostos da Tabela 3 (p. 62).



Fonte: Elaborado pela autora.



21	32.9	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico		0,5	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5
22	33.4	Ácido (Z)-pentadec-9-enoico		0,3	0,3	0,1	0,1	nd	nd	nd	nd	0,3
23	33.8	Ácido (E)-pentadec-9-enoico		0,6	0,5	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6
24	34.0	5-Alil-2,3-diidroxi-1-metoxibenzeno		0,7	0,7	0,4	0,2	nd	nd	nd	nd	0,4
25	34.2	Ácido pentadecanoico		0,5	0,4	0,1	0,1	nd	nd	nd	nd	0,4
26	34.5	Hexadecan-1-ol	2, 3, 4	0,1	0,1	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	0,1
27	35.4	4-hidroxi-3,5-dimetoxicinamaldeído		0,5	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
28	35.7	ni		0,5	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4
29	35.9	Ácido (Z)-hexadec-9-enoico	4	0,3	0,3	0,1	nd	nd	nd	0,1	nd	0,3
30	36.1	ni		0,1	0,1	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	0,1
31	36.3	Ácido (E)-hexadec-9-enoico	2, 4	0,5	0,4	0,2	0,1	nd	nd	nd	nd	0,5
32	36.6	Ácido hexadecanoico	1, 2, 3, 4	7,6	6,7	2,1	1,0	0,3	0,2	0,6	0,8	7,1
33	37.4	ni		0,5	0,4	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3
34	37.6	Ácido 3-hidroxi-4-metoxicinâmico		0,4	0,3	nd	0,1	nd	nd	0,1	0,1	0,3
35	38.8	Ácido heptadecanoico	2, 3	0,2	0,2	nd	nd	0,1	nd	nd	nd	0,2
36	39.1	Octadecan-1-ol	2, 3, 4	0,1	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,1
37	40.1	Hexadecan-1,2-diol		0,3	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,3
38	40.3	Ácido (9Z,12Z)-octadec-9,12-dienoico	1, 2, 3, 4	2,8	2,2	0,8	0,2	nd	nd	0,2	0,2	2,7
39	40.5	Ácido (Z)-octadec-9-enoico	2, 3, 4	5,2	4,0	1,7	0,5	0,1	0,1	0,4	0,4	4,9
40	40.6	Ácido (Z)-octadec-11-enoico		0,3	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2
41	40.8	Ácido (Z)-octadec-13-enoico		0,1	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,1
42	41.0	Ácido (Z)-octadecanoico	1, 2, 3, 4	0,7	0,7	0,4	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,7
43	43.8	Ácido deidroabiético		0,1	0,1	0,1	0,1	nd	nd	nd	nd	0,1
44	44.0	Ácido bis(2-etilxil)exanodioico		0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
45	44.6	Ácido (Z)-icos-11-enoico		0,5	0,2	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	0,4
46	45.1	Ácido icosanoico	1, 2, 3, 4	0,5	0,4	0,1	0,1	nd	nd	nd	nd	0,5



47	46.8	Ftalato de diisooctila		0,3	0,4	0,1	nd	nd	nd	0,1	nd	0,3
48	47.0	Ácido heneicosanoico	2, 3	0,3	0,3	nd	0,1	nd	nd	nd	nd	0,3
49	48.6	ni		0,7	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5
50	48.9	Ácido docosanoico	1, 2, 3, 4	1,7	0,5	0,5	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	1,5
51	50.7	ni		0,6	1,4	0,1	0,1	nd	nd	nd	0,1	0,5
52	50.9	Tetracosan-1-ol	2, 3, 4	0,1	0,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2
53	52.5	Ácido tetracosanoico	1, 2, 3, 4	3,5	0,1	1,0	0,7	0,1	nd	0,3	0,5	3,3
54	54.2	Ácido pentacosanoico	2, 3, 4	1,0	3,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7
55	55.9	Ácido hexacosanoico	2, 3, 4	3,7	0,8	0,8	0,5	nd	nd	0,2	0,4	2,6
56	56.4	ni		2,2	3,2	0,6	0,2	0,1	nd	0,1	0,2	1,9
57	59.3	Campesterol	2, 3, 4	1,6	2,2	0,5	0,1	nd	nd	0,1	0,1	1,6
58	59.6	Ácido octacosanoico	2, 3	0,3	1,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
59	61.6	$\beta$ -sitosterol	2, 3, 4	41,0	36,6	16,8	5,3	1,8	1,5	5,9	5,2	40,9
60	61.8	$\beta$ -sitostanol	2, 4	3,4	3,1	1,3	0,3	0,1	0,1	0,4	0,3	3,5
1	62.7	ni		1,5	1,3	0,5	0,2	nd	nd	nd	nd	1,5
62	67.6	ni		1,8	1,2	nd	0,3	nd	nd	nd	0,2	1,5
63	69.5	ni		3,8	3,3	1,2	0,4	nd	nd	nd	nd	3,5
64	70.2	ni		0,9	0,7	0,3	nd	nd	nd	nd	nd	0,9
				100,0	88,2	36,3	15,3	5,9	5,9	13,0	13,7	94,0

<sup>1</sup>Os números referem-se aos picos do cromatograma da Figura 1.7. <sup>2</sup>TR: tempo de retenção. <sup>3</sup>Ext: extrato antes da adsorção. <sup>4</sup>nd: não detectado. <sup>5</sup>ni: não identificado. <sup>6</sup>Trabalhos em que o composto foi encontrado nos extrativos da madeira (1 - Fernandez; Watson; Breuril, 2001; 2 - Barbosa; Maltha; Cruz., 2005, 3 - Rencoret; Gutiérrez; del Rio, 2007 e 4 - Silvério *et al.*, 2007).

**Fonte:** Elaborado pela autora.

## 2.4. Experimento de adsorção

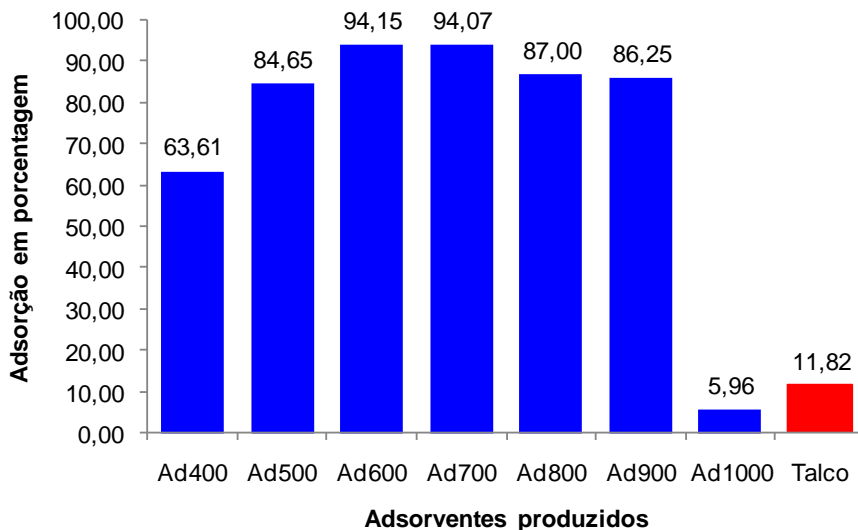
A Figura 9 apresenta as porcentagens de adsorção total dos extrativos da madeira pelos sete adsorventes preparados em comparação com o talco utilizado pelas indústrias. Pode-se observar que as porcentagens de adsorção obtidas pelos adsorventes Ad600 e Ad700 foram as maiores, seguidas das porcentagens dos Ad800, Ad900 e Ad500.

Em estudos realizados com adsorventes preparados a 700 °C, foi observada eficiência na remoção de substâncias orgânicas (MARTIN *et al.*, 2004), corantes têxteis (GÓMEZ-PACHECO *et al.*, 2012) e antibióticos (OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2012) (ver Tabela 1, p. 37, cap. 1).

O talco foi mais eficiente na remoção de constituintes lipofílicos da madeira apenas em relação ao adsorvente Ad1000, apresentando 11,8% de adsorção. Ambos os adsorventes Ad600 e Ad700 removeram 94,1 % dos compostos lipofílicos presentes no adsorbato, com destaque para o  $\beta$ -sitosterol que foi reduzido em aproximadamente 39 %. Estudos anteriores utilizando adsorventes produzidos a partir de lodo de esgoto relatam remoção de compostos orgânicos em água de cerca de 50 % da fração hidrofóbica (PAN *et al.*, 2011) e adsorção de aproximadamente 95 % de fenóis em tratamento de água (MARTIN *et al.*, 2004). Entretanto estes adsorventes foram submetidos à ativação química com ácido sulfúrico e tempo de preparação de 73 horas, o que aumenta os custos para o preparo dos adsorventes.

A capacidade de adsorção (**Q<sub>e</sub>**) expressa a quantidade de composto em mg que é adsorvida por grama de adsorvente. Esse é um parâmetro importante, pois a partir do resultado pode-se inferir a quantidade necessária de adsorvente para alcançar a purificação requerida no processo.

**Figura 9** – Percentagem de adsorção de extrativos da madeira pelo talco e pelos adsorventes obtidos a partir da calcinação do lodo de esgoto em sete temperaturas.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

Os valores de **Q<sub>e</sub>** dos adsorventes preparados são apresentados na Tabela 4. Os adsorventes apresentaram capacidades de adsorção variando de 5 a 94 mg g<sup>-1</sup>. Os adsorventes que obtiveram os maiores valores de **Q<sub>e</sub>** foram o Ad600 (94,15 mg g<sup>-1</sup>) e Ad700 (94,07 mg g<sup>-1</sup>). Esses valores são superiores aos encontrados na literatura para adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto sem ativação utilizados para remoção de fenol, os quais apresentaram **Q<sub>e</sub>** de 9,8 mg g<sup>-1</sup> (ROZADA *et al.*, 2005) (Tabela 1, p. 37, cap. 1).

O Ad1000 e o talco apresentaram **Q<sub>e</sub>** de 5,96 e 11,82 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, os menores entre os adsorventes preparados nesse trabalho. A capacidade adsortiva é influenciada tanto pela composição do lodo e preparo do adsorvente, quanto pelo composto a ser adsorvido. São relatados adsorventes a partir do lodo e ativados com NaOH que atingem até 672,0 mg de tetraciclina por g (OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2012) e adsorventes

sem ativação com capacidades adsorptivas de 2,3 mg g<sup>-1</sup> de cobre (VELGHE *et al.*, 2012).

Entretanto, o baixo custo do preparo associado a não ativação dos adsorventes, os valores superiores de áreas superficial em relação ao talco, e a capacidade adsorptiva acima da média encontrada na literatura são fortes indicadores da eficiência e praticidade dos adsorventes na remoção de compostos lipofílicos presentes em extrativos da madeira e, conseqüentemente, na prevenção da formação do *pitch* nas indústrias. Portanto, a preparação destes adsorventes, principalmente nas temperaturas de 600 e 700 °C, e sua aplicação na indústria de celulose e papel é uma alternativa viável para a utilização do lodo de esgoto.

**Tabela 4** - Capacidade adsorptiva (mg de compostos lipofílicos por grama de adsorvente) dos adsorventes preparados nas sete temperaturas de calcinação, e talco.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )
Ad400	63,61
Ad500	84,65
Ad600	94,15
Ad700	94,07
Ad800	87,00
Ad900	86,25
Ad1000	5,96
Talco	11,82

**Fonte:** Elaborado pela autora.

## CONCLUSÃO

Foram preparados sete adsorventes a partir da calcinação do lodo de esgoto. As isotermas de adsorção de  $N_2$  foram semelhantes para os adsorventes, indicando adsorção preferencial em mesoporos e macroporos.

Os adsorventes preparados de 500 a 900°C apresentaram-se altamente eficientes na remoção dos compostos lipofílicos da madeira, com destaque para o Ad600 e Ad700 que apresentou porcentagens acima de 94 %. Todos os adsorventes apresentaram porcentagem de adsorção superior ao talco, exceto o Ad1000. O Ad700 adsorveu quase a totalidade dos compostos, entre eles ácidos graxos e esteróis, potenciais formadores do *pitch*.

O baixo custo associado a não ativação e as áreas superficiais superiores ao talco são características fundamentais da eficiência do adsorvente na remoção de compostos lipofílicos presentes nos extrativos da madeira e, conseqüentemente, no *pitch* industrial.

Estudos complementares relacionados aos parâmetros de adsorção são necessários para esclarecer questões relacionadas a afinidade do adsorvente pelos compostos e capacidade máxima adsortiva. Não obstante, o preparo desses adsorventes e sua aplicação nas indústrias de celulose e papel é uma proposta viável de disposição do lodo.

### CAPÍTULO 3 - OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS LIPOFÍLICOS DA MADEIRA POR ADSORVENTE OBTIDOS A PARTIR DO LODO DE ESGOTO

#### RESUMO

O *pitch* é um depósito pegajoso encontrado na produção de celulose e papel. Constituído majoritariamente de ácidos graxos, são também encontrados em sua composição hidrocarbonetos, esteróides e alcoóis graxos. Foi utilizado um adsorvente baseado em lodo de esgoto para estudo da adsorção de quatro compostos químicos que representam as principais classes químicas presentes no *pitch* (dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico, tetracosano,  $\beta$ -sitosterol). Foram otimizados o tempo de adsorção, dosagem de adsorvente, concentração inicial da solução e tempo de calcinação. Em seguida, as condições otimizadas foram empregadas na calcinação de amostras de lodo de esgoto de dez cidades diferentes. A diminuição no tempo de calcinação dos adsorventes não provocou redução na eficiência de adsorção, além de diminuir os gastos energéticos de produção. Para tempo de contato foi otimizado 30 minutos de agitação e para dosagem de adsorvente de 0,2 g. As porcentagem de remoção dos compostos pelos adsorventes obtidos a partir do lodo das dez cidades foram acima de 70%, exceto para a adsorção de tetracosano pelo adsorvente produzido a partir do lodo de esgoto de Claro dos Poções (51 %). As melhores taxas de adsorção (acima de 85 %) foram obtidas pelos adsorventes a partir do lodo de esgoto das cidades de Belo Horizonte, Bom Despacho, Corinto, Curvelo e Montes Claros.

Palavras-chave: *Pitch*. Calcinação. Isotermas.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de celulose e papel se encontra entre os maiores produtores mundiais, totalizando 2,2 milhões de hectares de florestas plantadas para fins industriais e uma produtividade média de 44 m<sup>3</sup>/ha/ano de madeira de eucalipto para celulose (BRACELPA, 2014).

A madeira utilizada no processo de fabricação da polpa celulósica é constituída de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas, sendo os extrativos solúveis em água e diversos solventes orgânicos (SJOSTROM, 1981). O processo de obtenção de polpa mais utilizado, por gerar polpas mais puras, é o processo químico de produção de celulose branqueada Kraft. Após a digestão, a mistura de polpa e licor negro é separada por intermédio de lavagens em múltiplas etapas onde a água mais limpa é adicionada ao último lavador, com a saída deste usada para realimentar o equipamento anterior, até obtenção da polpa marrom (MANJI, 2005).

Mesmo após as sucessivas lavagens, parte dos extrativos e de alguns aditivos do processo podem se aglomerar formando depósitos de impurezas e manchas, na polpa e no papel, frequentemente denominados *pitch* (KEKKONEN et al, 2001; de GRUYTER et al, 2009).

O *pitch* é constituído majoritariamente de ácidos graxos, podendo ainda ser encontrados hidrocarbonetos, esteróides e alcoóis graxos (CRUZ; BARBOSA; MALTHA, 2006; GANTENBEIN et al, 2010). Este depósito é responsável pela redução da produção, pelo aumento do custo de manutenção dos equipamentos e pelo aumento de imperfeições no produto final (HUBBE, ROJAS; VENDITTI, 2006; STACK et al, 2014).

Alguns métodos têm sido utilizados pela indústria de celulose e papel para a remoção do *pitch*, tais como o método biológico, com a utilização de micro-organismos, o método enzimático, o melhoramento genético dos clones e a utilização de materiais surfactantes, dispersantes e adsorventes, como o talco. Entretanto, a implantação de algumas dessas metodologias encontram barreiras como operacionalização e custo (GRIBBLE et al, 2010; GUTIÉRREZ; del RIO; MARTÍNEZ, 2009; LIU et al, 2012; XIAO et al, 2014).

Uma metodologia alternativa às já adotadas seria a utilização de um adsorvente produzido a partir do lodo de esgoto. Subproduto das estações de tratamento de esgoto, o lodo é gerado em elevadas quantidades, possibilitando a produção de adsorventes de baixo-custo e caráter sustentável (FONTS et al, 2012; KONG et al, 2013).

O estudo da relação entre a eficiência da adsorção e os parâmetros que a afetam é importante para explicar a capacidade adsorptiva do adsorvente (ANNADURAI, LING, LEE, 2008). Para realização desse estudo as variáveis tempo de contato, dosagem do adsorvente e concentração inicial do adsorbato são avaliadas em diferentes níveis.

Devido ao elevado número de experimentos necessários, o objeto deste trabalho é otimizar as condições de adsorção de adsorventes obtidos a partir do lodo de esgoto na adsorção de quatro compostos presentes no pitch.



## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Os padrões (ácido hexanodioico, ácido hexadecanoico, dodecan-1-ol, tetracosano e  $\beta$ -sitosterol) foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). Clorofórmio, diclorometano, ácido clorídrico grau CLAE-UV, sulfato de sódio anidro ( $\geq 99\%$ ) e hidróxido de sódio foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

As amostras de lodo de esgoto utilizadas para o preparo dos adsorventes foram coletadas nas Estações de Tratamento de Esgoto das cidades: Bambuí, Belo Horizonte, Bom Despacho, Claro dos Poções, Corinto, Curvelo, Janaúba, Montes Claros, Porteirinha e Taiobeiras.

### 2.2. Equipamentos

Para o preparo dos adsorventes, foi utilizado forno mufla (microprocessador – Infogel/Fornos Genga), e, no preparo das amostras, extrator soxtec da Marconi (São Paulo, Brasil), agitador magnético tecnal (TE-0851), pHmetro microprocessado da Quimis (São Paulo, Brasil), Banho Maria Dubnoff 304 TPA da Nova Ética (São Paulo, Brasil), evaporador rotativo da BUCHI (Rotavapor® R-100, São Paulo, Brasil); centrífuga (Kindly, São Paulo, Brasil) e balança analítica Shimadzu (modelo AUW220D).

### 2.3. Experimentos de adsorção

Foram utilizados os padrões dos compostos dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico, tetracosano e  $\beta$ -sitosterol (Tabela 1). Esses compostos foram escolhidos por representarem as principais classes químicas presentes nos extrativos da madeira (del RIO *et al.*, 1998; de GRUYTER, 2009).

Foi preparada uma solução estoque ( $2 \text{ g L}^{-1}$  de cada composto) em THF. Para compor a suspensão de adsorbato em diferentes concentrações, alíquotas da solução dos compostos em THF foram adicionadas à solução de

NaOH (0,4 % m/v). Esse sistema foi homogeneizado em chapa de agitação magnética por uma hora a 40 °C.

**Tabela 1** - Propriedades químicas dos compostos utilizados para preparo do adsorbato.

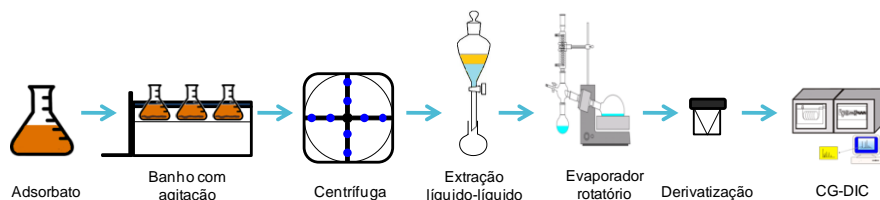
Composto	Fórmula molecular	Classe química
Dodecan-1-ol	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	Álcool
Ácido hexadecanoico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Ácido carboxílico
Tetracosano	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	Hidrocarboneto
β-sitosterol	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	Esterol

**Fonte:** Elaborado pela autora.

Amostras de adsorvente e 10 mL do adsorbato foram agitados a 100 rpm em banho-maria com agitação a 25°C, durante o tempo requerido pelo experimento. O procedimento foi realizado em triplicata, e, para cada conjunto de experimentos, uma triplicata de amostras de suspensão de adsorbato sem adsorvente foi realizada. Em seguida, o sistema foi centrifugado a 3000 rpm, por dez minutos. A fase líquida foi recolhida e acidificada com solução de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> até atingir pH~1 e submetida à extração líquido-líquido com clorofórmio (3 x 10 mL). A fase orgânica combinada foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e recuperada em evaporador rotativo, sob pressão reduzida.

O resíduo obtido após o processo de adsorção foi derivatizado com 60 µL de piridina e 100 µL de BSTFA (N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida). O sistema foi aquecido a 70 °C por 30 minutos. A análise quantitativa dos compostos, antes e após adsorção, foi realizada por CG-DIC. A sequência de etapas dos procedimentos realizados é ilustrada na Figura 1, a seguir.

**Figura 1** - Sequência de etapas do processo de adsorção dos quatro compostos pelo adsorvente.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

## 2.4. Análise cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (GC 7820A) acoplado com detector por ionização de chama. A coluna capilar HP-5 (Agilent Technologies) com fase estacionária 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano (30 m comprimento x 0,32 mm diâmetro interno x 0,25  $\mu\text{m}$  espessura do filme interno).

Para os gases de alimentação do detector foram utilizados os fluxos de 35  $\text{mL min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  e 400  $\text{mL min}^{-1}$  de ar. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 1,5  $\text{mL min}^{-1}$ . O injetor foi mantido a 290  $^{\circ}\text{C}$ . A programação de temperatura iniciou-se em 80  $^{\circ}\text{C}$ , com rampa de aquecimento 32,5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até 210  $^{\circ}\text{C}$ , imediatamente foi iniciada rampa de aquecimento de 30  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até 300  $^{\circ}\text{C}$  e permanência por 7 min. O volume da amostra injetado foi de 1  $\mu\text{L}$  no modo de injeção com divisão de fluxo (split) a uma razão de 1:10. A interface foi mantida a 290  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2.5. Parâmetros de adsorção

### 2.5.1. Tempo de adsorção

Experimentos de adsorção foram conduzidos para investigar a influência do tempo de adsorção entre adsorvente/adsorbato na porcentagem de adsorção. As amostras seguiram o experimento de adsorção descrito no

item 2.3 e ilustrado na Figura 1. Foram utilizados os seguintes tempos de contato para adsorção: 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min. A concentração dos compostos na suspensão de adsorbato utilizada foi de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  e massa de 0,2 g de adsorvente.

### **2.5.2. Quantidade de adsorvente**

Experimentos de adsorção foram conduzidos para investigar a influência da dosagem de adsorvente na porcentagem máxima de adsorção. As amostras seguiram o experimento de adsorção descrito no item 2.3 e ilustrado na Figura 1. Foram utilizadas as seguintes massas de adsorvente: 0,010; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 g. A concentração dos compostos na suspensão adsorbato utilizada foi de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  e foi utilizado o tempo de contato ótimo obtido no experimento 2.5.1.

### **2.5.3. Concentração inicial do adsorbato**

Para verificar o efeito da concentração inicial dos compostos na suspensão de adsorbato sobre a remoção dos compostos pelos adsorventes produzidos, foram utilizadas as concentrações de 20; 40; 60; 80; 100  $\text{mg L}^{-1}$  de adsorbato. Foram empregados, para o experimento de adsorção, o tempo de contato e massa de adsorvente ótimos obtidos nos experimentos 2.5.1 e 2.5.2. As amostras seguiram o procedimento descrito no item 2.3 e ilustrado na Figura 1.

### **2.5.4. Modelos de equilíbrio de adsorção**

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando os parâmetros otimizados nos experimentos de adsorção. Os resultados obtidos do experimento realizado no item 2.5.3 foram aplicados nas equações linearizadas de Langmuir e Freundlich, equação 2 (cap.1, p. 31) e equação 5

(cap. 1, p. 32), respectivamente, e foram calculados os valores das respectivas constantes e dos coeficientes de correlação. O parâmetro de equilíbrio  $R_L$  (fator de separação), relacionado à equação de Langmuir, foi calculado pela Equação (3, cap. 1, p. 31).

Os valores de  $Q_e$  (capacidade adsorviva) e das porcentagens de adsorção foram calculados segundo as equação 1 (cap. 2, p. 50) e equação 2 (cap. 2, p. 50), respectivamente.

## **2.6. Otimização do tempo de preparo do adsorvente**

Amostras de 10,0000 g do lodo de esgoto de Montes Claros foram calcinadas em forno mufla a uma taxa de aquecimento de  $14\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura final foi mantida por 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 horas. O resíduo da calcinação foi lavado com solução de NaOH (0,4 % m/v) utilizando 25 mL de solução por grama de adsorvente e, seco em estufa, por 20 horas a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, o adsorvente foi triturado e peneirado em tamis com tela de 32 *mesh*.

Foi realizado o experimento de adsorção como descrito no item 2.3 nos parâmetros otimizados de tempo de contato e quantidade de adsorvente. A concentração dos compostos no adsorbato foi de  $20\text{ mg L}^{-1}$ .

## **2.7. Adsorventes a partir de lodo de esgoto de dez cidades**

O tempo de calcinação otimizado foi utilizado para o preparo dos adsorventes a partir do lodo de esgoto coletado nas ETEs das cidades: Bambuí, Belo Horizonte, Bom Despacho, Claro dos Poções, Corinto, Curvelo, Janaúba, Montes Claros, Porteirinha e Taiobeiras (Figura 2), a seguir. O preparo dos adsorventes foi realizado conforme o item 2.6., descrito acima.

Os experimentos de adsorção foram realizados como descrito no item 2.3, utilizando os parâmetros otimizados de tempo de adsorção e quantidade de adsorvente. A concentração dos compostos no adsorbato foi de  $20\text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 2** - Ilustração do mapa de Minas Gerais em destaque, no qual estão assinaladas as cidades em que foram coletados os lodos de esgoto.



**Fonte:** Elaborado pela autora com o software do Google Earth.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Parâmetros de adsorção

##### 3.1.1. Tempo de adsorção

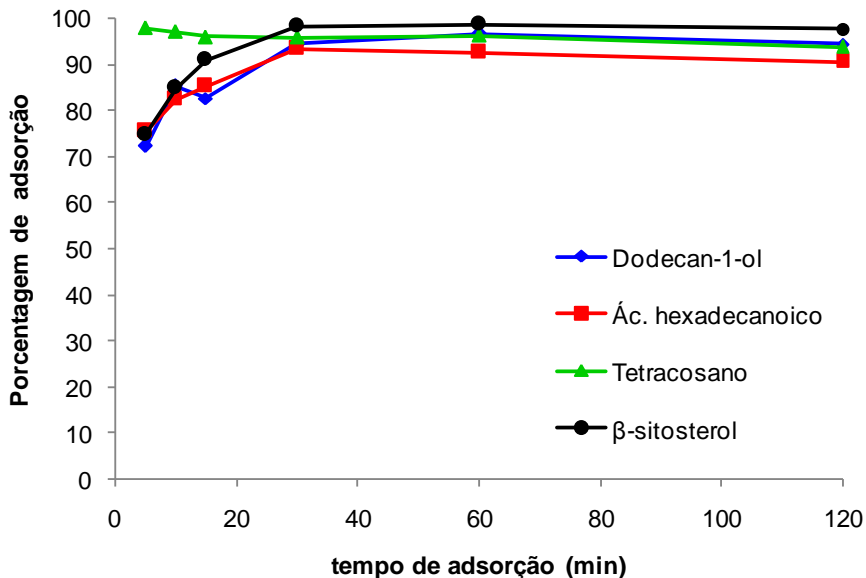
A Figura 3 apresenta o gráfico de adsorção dos quatro compostos em função do tempo de adsorção. Pode ser observado que as porcentagens de adsorção dos compostos pelo adsorvente Ad700 aumentaram até o tempo de 30 minutos. Após 30 minutos, as porcentagens de adsorção dos compostos permaneceram acima de 90 %.

O adsorvente apresentou elevadas porcentagens de adsorção dos compostos, mesmo nos tempos iniciais, com destaque para o tetracosano, que, desde os 5 minutos de contato, foi adsorvido acima de 95%. Isso indica que rapidamente o equilíbrio de adsorção é alcançado.

Experimentos de tempo de adsorção realizados com adsorventes ativados a 600 °C com  $ZnCl_2$  para tratamentos de demanda química de oxigênio apresentaram tempo de equilíbrio de adsorção de 40 minutos e porcentagens de adsorção acima de 65 % (HE *et al.*, 2014). Pesquisadores chineses também utilizaram o tempo de adsorção de 30 minutos para experimentos de adsorção de azul de metileno por adsorventes a partir do lodo e obtiveram adsorções superiores a 93 % (SHI *et al.*, 2014).

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção é bastante variável e pode ser influenciado pelo adsorvente, pelas características e pela concentração do adsorbato. Diferentes tempos de adsorção são encontrados na literatura, como trabalhos que utilizam dez minutos para adsorção de compostos orgânicos (YU; ZHONG, 2006), duas horas para adsorção de talco (MIERCZYNSKA-VASILEV *et al.*, 2013), 48 horas para a adsorção de fenol (ROZADA *et al.*, 2005) e 72 horas para adsorção do corante azul de metileno (ZAINI *et al.*, 2013). Desse modo, optou-se por utilizar o tempo de adsorção de 30 minutos nos experimentos subseqüentes, referente à quantidade do material adsorvente.

**Figura 3** - Porcentagem de adsorção dos compostos pelo Ad700 em função do tempo de adsorção. Condições do experimento: 0,2 g de adsorvente e  $C_i = 20 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.1.2 Quantidade do adsorvente

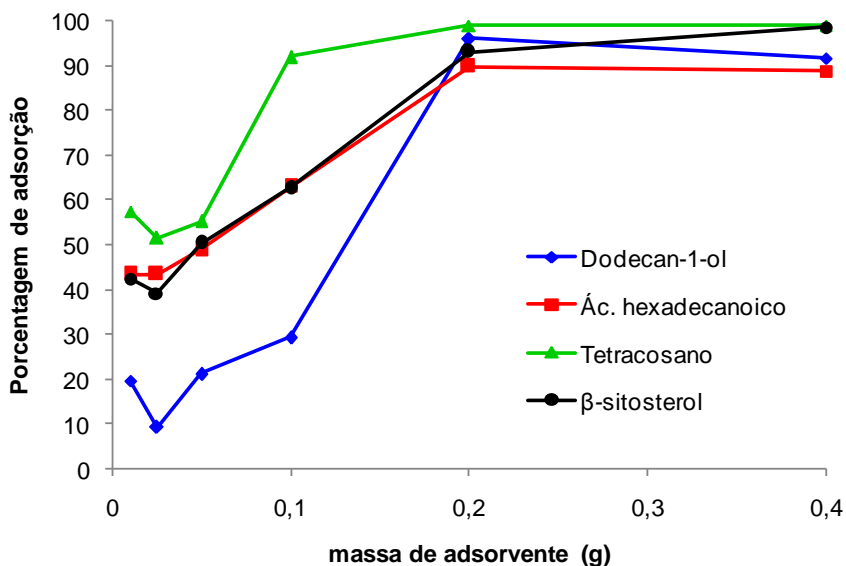
A Figura 4 apresenta o gráfico de adsorção dos compostos em função da quantidade de adsorvente. Pode ser observado que as porcentagens de adsorção dos compostos aumentaram até a massa de 0,2 g e valores de massa superiores não promoveram aumento nas porcentagens de adsorção. Portanto, a massa de 0,2 g de adsorvente foi escolhida para ser utilizada nos experimentos seguintes, em conjunto com o tempo de adsorção de 30 minutos.

A utilização da massa definida proporcionou porcentagens de adsorção dos compostos superiores a 90 %. A quantidade necessária de adsorvente é específica para cada interação adsorvente/adsorbato, sendo também influenciada pela concentração da solução adsorbato. É encontrado na literatura o uso de 0,1 g de adsorvente em 50 mL de solução de azul de



metileno (ZAINI *et al.*, 2013); 0,2 g de adsorvente em 250 mL de solução de metal (LIN; CHENG; CHEN, 2012) e 1,0 g de adsorvente em 100 mL de solução de corante (ROZADA *et al.*, 2005).

**Figura 4** - Porcentagem de adsorção dos compostos pelo Ad700 em função da quantidade de adsorvente. Condições do experimento: tempo de contato de 30 min e  $C_i = 20 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

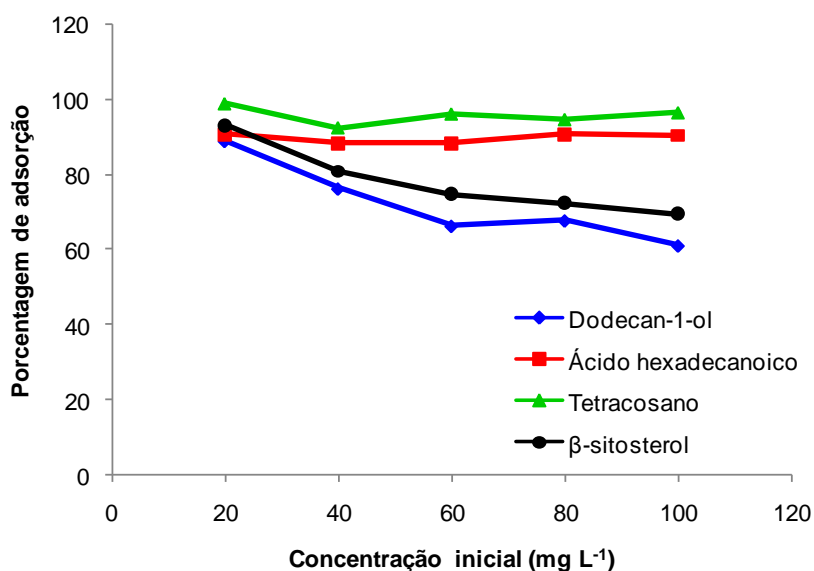
### 3.1.3. Concentração inicial do adsorbato

A Figura 5 apresenta a porcentagem de adsorção dos compostos em função da concentração inicial de adsorbato. Pode-se observar que, para os compostos tetracosano e ácido hexadecanoico, a porcentagem de adsorção permaneceu acima de 80% em todas as concentrações. Entretanto, para os compostos dodecan-1-ol e  $\beta$ -sitosterol, a porcentagem de adsorção decresceu com o aumento da concentração inicial.

Portanto, a concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> foi definida para prosseguir os estudos de adsorção, dado que nessa concentração todos os compostos foram adsorvidos em valores superiores a 90 % pelo adsorvente.

Esse efeito também foi observado no estudo da concentração inicial do adsorbato em adsorventes preparados a partir de folha de abacaxi, utilizados para remoção do corante azul de metileno. Os resultados indicaram que, mesmo com aumento da concentração inicial, as porcentagens de adsorção do corante azul de metileno permaneceram elevadas (WENG; LIN; TZENG, 2009).

**Figura 5** - Porcentagem de adsorção dos compostos pelo Ad700 em função da concentração inicial. Condições do experimento: tempo de contato de 30 minutos e massa de adsorvente de 0,2 g.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

### 3.1.4. Modelos de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção dos compostos dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico, tetracosano e  $\beta$ -sitosterol foram construídas relacionando os valores de concentração final (equilíbrio) com o  $Q_e$  (capacidade de adsorção), em cada concentração inicial estudada.

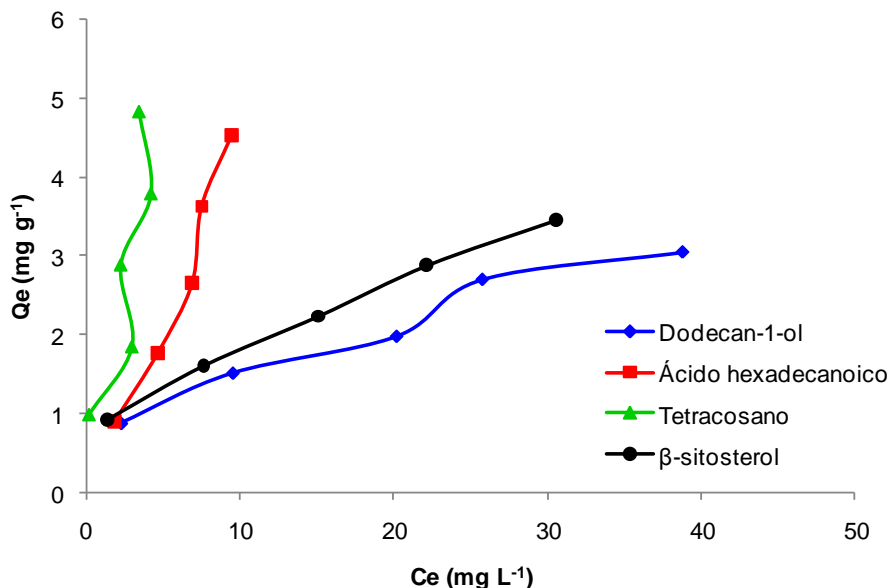
A isoterma de adsorção obtida por cada composto é apresentada na Figura 6. As quatro isotermas se enquadram na classificação de Giles *et al.* (1960) como **classe H**, indicando que os compostos têm grande afinidade pelo adsorvente, sendo que a quantidade inicial adsorvida é alta, e logo após o equilíbrio é alcançado.

Em relação ao subgrupo da mesma classificação, as isotermas referentes aos compostos dodecan-1-ol e  $\beta$ -sitosterol se enquadram no **subgrupo 2**, indicando saturação da superfície, em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente que pelas moléculas já adsorvidas. Já os compostos ácido hexadecanoico e tetracosano apresentaram isotermas que se enquadram no **subgrupo 4** indicando a formação de camadas múltiplas de adsorbato (GILES *et al.*, 1960).

Isotermas também pertencentes à classe H descreveram o comportamento da adsorção de cobre em latossolos (NASCIMENTO; FONTES, 2004) e em plintossolos (CHAVES *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos quanto às concentrações iniciais (**C<sub>e</sub>**: concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e **Q<sub>e</sub>**: quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )) foram aplicados aos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich. As curvas referentes ao ajuste do modelo de Langmuir são apresentadas na Figura 7. Os valores das constantes calculadas e dos coeficientes de correlação do modelo estão apresentados na Tabela 2 (p. 85).

**Figura 6** - Isotermas de adsorção dos compostos pelo Ad700.  $C_e$ : concentração final;  $Q_e$ : quantidade de compostos adsorvidos em mg por grama de adsorvente. Condições do experimento: tempo de contato: 30 minutos e massa de adsorvente: 0,2g.



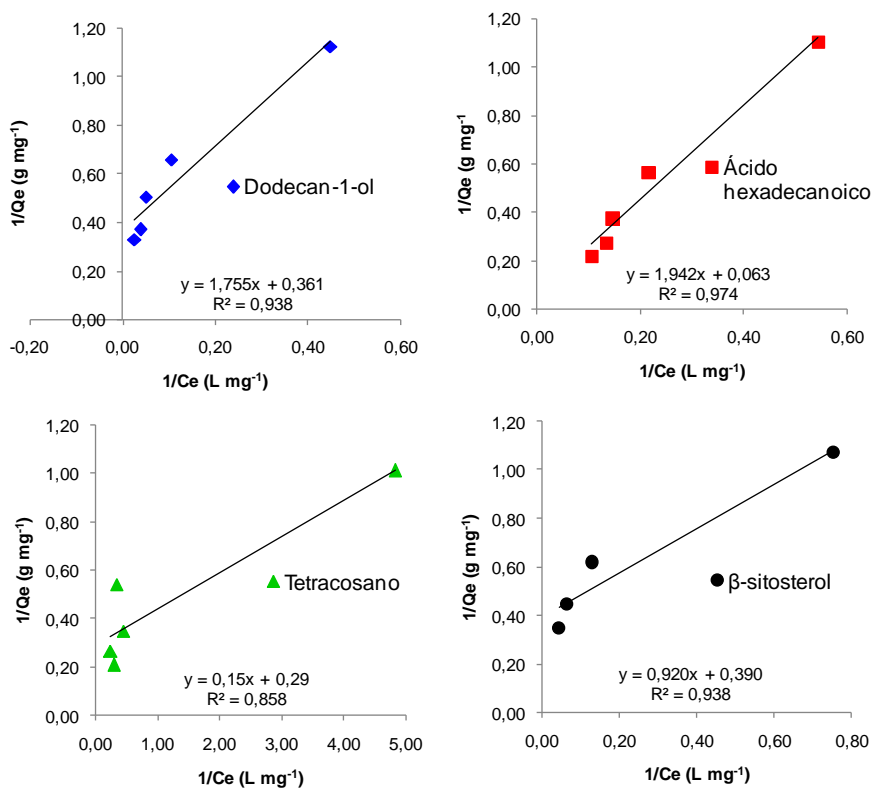
**Fonte:** Elaborado pela autora.

A constante **M** de Langmuir indica a capacidade de adsorção teórica na monocamada (HE *et al.*, 2014). Os valores obtidos para os compostos foram de 2,770 mg de dodecan-1-ol, 15,873 mg de ácido hexadecanoico, 3,448 mg de tetracosano e 2,564 mg de  $\beta$ -sitosterol por grama de adsorvente.

Adsorventes obtidos a partir do lodo utilizados para adsorção do corante azul de metileno, quanto aplicado o modelo de Langmuir, obtiveram valores da constante **M** de 22,4 mg L<sup>-1</sup>, para adsorventes ativados com ZnCl<sub>2</sub> (ZAINÉ *et al.*, 2013). Para adsorção de cobre e chumbo por adsorventes obtidos a partir do lodo de esgoto, ativados e sem ativação a 600 °C e 700 °C, foram obtidos resultados da constante **M** variando de 30 a 55 mg g<sup>-1</sup> (LIN; CHENG; CHEN, 2012).

Os valores de  $R_L$  (fator de separação) obtidos para a curva de cada composto se encontraram dentro do intervalo de 0 e 1, indicando adsorção favorável de todos os quatro compostos pelo adsorvente (Tabela 2, p. 85).

**Figura 7** - Isotermas de adsorção dos compostos ajustados pelo modelo linearizado de Langmuir.  $C_e$ : concentração final;  $Q_e$ : quantidade de compostos adsorvidos em mg por grama de adsorvente.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 2** - Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich

Parâmetros	Langmuir			Freundlich			
	Constantes		$r^2$	$R_L$	Constantes		$r^2$
	K (L mg <sup>-1</sup> )	M (mg g <sup>-1</sup> )			K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	n	
Dodecan-1-ol	0,206	2,770	0,938	0,637	0,313	2,304	0,973
Ácido hexadecanóico	0,032	15,873	0,974	0,660	0,175	1,038	0,959
Tetracosano	1,933	3,448	0,858	0,130	4,477	2,299	0,736
β-sitosterol	0,424	2,564	0,938	0,479	1,754	2,433	0,975

$R_L$ : Fator de separação (equação 3, p.32)

**K** e **M**: Constantes referentes à equação de Langmuir (equação 2, p.31)

**K<sub>F</sub>** e **n**: Constantes referentes à equação de Freundlich (equação 5, p.32)

$r^2$ : coeficiente de determinação

**Fonte:** Elaborado pela autora.

As curvas referentes ao ajuste do modelo de Freundlich são apresentadas na Figura 8 (p. 86), e os parâmetros e coeficientes do modelo estão apresentados na Tabela 2, acima.

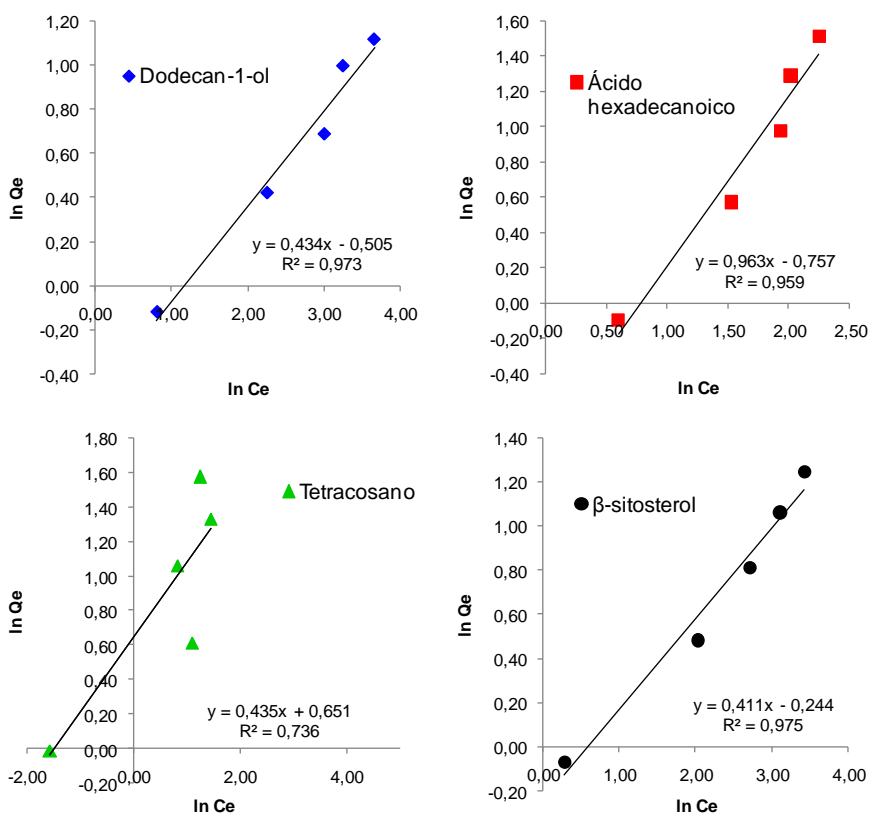
Os valores de **n** (constante de intensidade do processo de adsorção) se encontram dentro do intervalo de 1 e 10, sugerindo cooperatividade positiva, em que as moléculas são ligadas mais fortemente ao adsorvente à medida que adsorção prossegue. Comportamento semelhante de adsorção é observado na remoção de demanda química de oxigênio por adsorventes obtidos por mistura de lodo de esgoto e haste de milho (HE *et al.*, 2014).

Resultados de **n** de aproximadamente 2,3 foram observados para adsorção de cobre e chumbo por adsorventes, obtidos a partir do lodo de esgoto, ativados e sem ativação preparados a 600 e 700 °C (LIN; CHENG; CHEN, 2012).

O uso de bentonita para adsorção de extrativos da madeira foi estudado por Heier e colaboradores (2015) e o ajuste dos resultados ao modelo de Freundlich apresentou os resultados de  $r^2$  de 0,72, constante **n** de 1,75 e **K** (capacidade de adsorção) de 1,57 mg g<sup>-1</sup>. Os extrativos apresentaram melhor ajuste ao modelo BET com  $r^2$  de 0,94.

A aplicabilidade dos modelos é deduzida principalmente com base fator de correlação ( $r^2$ ). Os valores de  $r^2$  indicam que ambos os modelos descreveram a adsorção dos compostos dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico e  $\beta$ -sitosterol apropriadamente. Entretanto, os valores de  $r^2$  para as equações referentes ao tetracosano foram inferiores a 0,9, sendo recomendados estudos termodinâmicos e cinéticos para caracterização mais detalhada sobre o seu desempenho e mecanismos de adsorção (ANNADURAI; LING; LEE, 2008; QIU *et al.*, 2009).

**Figura 8** - Isotermas de adsorção dos compostos ajustado pelo modelo linearizado de Freundlich.  $C_e$ : concentração final;  $Q_e$ : quantidade de compostos adsorvidos em mg por grama de adsorvente.



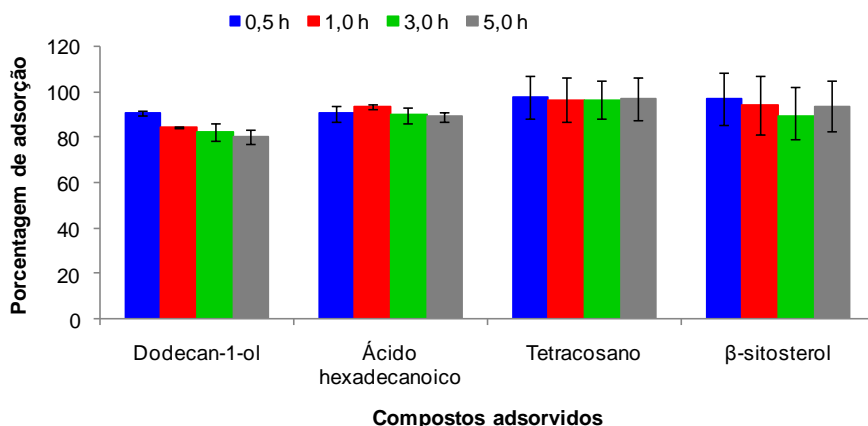
Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2. Otimização do tempo de preparo do adsorvente

A Figura 9 apresenta a porcentagem de adsorção dos compostos pelos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto em quatro tempos de permanência na calcinação (0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 h). O aumento do tempo de calcinação do lodo de esgoto não apresentou diferenças significativas para os resultados de adsorção (Tuckey,  $\alpha=0,5\%$ ), portanto o tempo de permanência de 30 minutos foi escolhido para ser utilizado no experimento seguinte.

São encontrados trabalhos utilizam o tempo de permanência de 30 minutos para carbonização do lodo de esgoto, tanto em preparos sem ativação (ROZADA *et al.*, 2005; BANDOZ; BLOCK, 2006), como no preparo de adsorventes ativados (MARTIN *et al.*, 2004; ROZADA *et al.*, 2008).

**Figura 9** - Porcentagem de adsorção dos compostos (dodecan-1-ol, ácido hexadecanóico, tetracosano e  $\beta$ -sitosterol) pelos adsorventes preparados em quatro tempos de permanência do lodo de esgoto na calcinação (0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 h). Condições do experimento: tempo de contato de 30 min, massa de adsorvente de 0,2 g, Ci da solução adsorbato: 20 mg L<sup>-1</sup>.



**Fonte:** Elaborado pela autora.



Estudos indicam que, quanto maior a temperatura de carbonização, menor o tempo de permanência necessário para o preparo do adsorvente e o aumento no tempo de permanência, em mesma temperatura de carbonização, também pode influenciar a área superficial dos adsorventes promovendo o decréscimo do volume de microporos (XU; YANG; SPINOSA, 2015). Portanto, uma futura caracterização dos adsorventes é importante para auxiliar no esclarecimento das propriedades adsorptivas de cada adsorvente.

### 3.3. Adsorventes a partir de lodo de esgoto de dez cidades

Foram preparados dez adsorventes a partir da calcinação a 700 °C do lodo de esgoto de dez cidades (Bambuí, Belo Horizonte, Bom Despacho, Claro dos Poções, Corinto, Curvelo, Janaúba, Montes Claros, Porteirinha e Taiobeiras). Na Figura 10, a seguir, é apresentada a fotografia dos adsorventes preparados.

**Figura 10** - Fotografia dos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto coletado em ETEs de dez cidades.



**Fonte:** Elaborado pela autora.

A Figura 11 apresenta as porcentagens de adsorção de cada composto pelos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto das dez cidades. Os adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto apresentaram porcentagens de adsorção superiores a 70 %, exceto a adsorção do composto tetracosano pelo adsorvente 4, oriunda do lodo da cidade de Claro dos Poções (51 %).

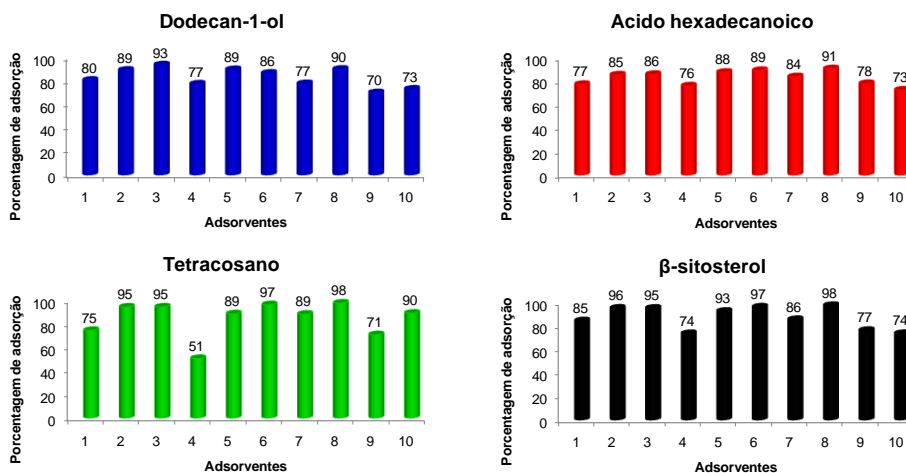
A maior taxa de adsorção foi obtida pelo adsorvente preparado a partir do lodo de Montes Claros para os compostos tetracosano e  $\beta$ -sitosterol, 98 %, respectivamente.

Os adsorventes referentes às cidades de Belo Horizonte, Bom Despacho, Corinto, Curvelo e Montes Claros se destacaram com porcentagens de adsorção dos compostos sempre acima de 85 %.

Estudos já revelaram a eficiência de adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto na adsorção de substâncias orgânicas, corantes, antibióticos e metais (PAN *et al.*, 2011; VELGHE *et al.*, 2012; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2013).

Os elevados percentuais de adsorção apresentados pela utilização do lodo, embora obtido de diferentes cidades, como adsorvente de compostos lipofílicos da madeira indicam esses adsorventes como uma potencial metodologia de controle do *pitch* e, conseqüentemente, uma alternativa viável de disposição final do lodo de esgoto.

**Figura 11** - Porcentagem de adsorção dos compostos pelos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto coletado nas ETEs de dez cidades. Os números dos adsorventes se referem a 1 - BambuÍ; 2 - Belo Horizonte; 3 - Bom Despacho; 4 - Claro dos Poções; 5 - Corinto; 6 - Curvelo; 7 - Janaúba; 8 - Montes Claros; 9 - Porteirinha e 10 - Taiobeiras.



Fonte: Elaborado pela autora.

## CONCLUSÃO

Para a utilização do Ad700 na adsorção dos compostos dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico, tetracosano e  $\beta$ -sitosterol, os parâmetros de adsorção otimizados foram de 30 minutos de contato e 0,2 g de massa de adsorvente. O estudo do tempo de contato evidenciou que os compostos adsorvidos rapidamente alcançaram o equilíbrio de adsorção, e o composto tetracosano, principalmente, é adsorvido em taxas elevadas de adsorção mesmo utilizando massas inferiores de adsorvente.

As isotermas de adsorção dos compostos dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico e  $\beta$ -sitosterol se adequaram aos modelos de Langmuir e Freundlich. Para o tetracosano, estudos mais específicos de cinética e termodinâmica devem ser realizados para melhor compreensão do comportamento do composto na adsorção.

O ajuste das isotermas dos compostos aos dois modelos indicou que a adsorção dos compostos na superfície do adsorvente ocorre em mono e multicamadas. Entretanto a presença de todos os compostos na mesma suspensão de adsorbato dificulta a interpretação individual da adsorção, sendo que um composto pode interferir na adsorção do outro, negativamente, por competição de sítio, ou positivamente, criando novos sítios de adsorção.

Em relação ao tempo de preparo do adsorvente, o tempo otimizado de calcinação foi de 30 minutos. As porcentagens elevadas de adsorção em todos os tempos estudados tornam a redução favorável economicamente por diminuir os gastos energéticos de produção.

As porcentagens de adsorção dos compostos pelos adsorventes preparados a partir do lodo das dez cidades foram acima de 70%, com destaque para os adsorventes obtidos das cidades de Belo Horizonte, Bom Despacho, Corinto, Curvelo e Montes Claros, que adsorveram os compostos em taxas superiores a 85 %.

Os compostos  $\beta$ -sitosterol e ácido hexadecanoico foram adsorvidos em elevadas porcentagens pelos adsorventes, reforçando a eficiência desse adsorvente na remoção das principais classes de extrativos da madeira.

Novos estudos envolvendo os adsorventes obtidos a partir do lodo de esgoto devem ser realizados, visando a uma maior caracterização física e química.

Para utilização desse adsorvente na indústria é sugerida a elaboração de um filtro, que seria adicionado em locais estratégicos da planta de produção, contendo o adsorvente. Com a inserção do filtro dentro do sistema de polpação, se terá uma diminuição de custos e insumos ligados ao processo e também irá agregar valor considerável ao resíduo das ETEs.

Vale destacar, que o filtro contendo o adsorvente não competiria com o talco, mas auxiliaria no combate ao *pitch*. O consumo de talco seria reduzido e, conseqüentemente, os gastos com a compra do mesmo, e juntos impediriam que o *pitch* chegue à polpa celulósica.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. A.; D'ANGELO, J. V. H. Reutilização de água branca em processo de lavagem de planta de branqueamento de celulose. **O Papel**, p. 57-72, 2006.

ANDREOLI, C. V. **Resíduos sólidos no saneamento, processos de reciclagem e disposição final**, 1a ed., Editora Rima: Rio de Janeiro, 2001.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 337-346, 2008.

Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). **Dados do setor**. 2014. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2015.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. Sétima Edição, Editora LTC, volume 3, 2002.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 97, p. 219-243, 2003.

BANDOSZ, T.J.; BLOCK, K. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 77-85, 2006.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, 2007. 189p.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Ciência & Engenharia**, v. 15, p. 13-20, 2005.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **A disposição de lodo de esgoto em solo agrícola**. In: **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2006. cap. 2, p. 25-35.

BRASIL. Lei nº 12.305/10, de 2 de agosto de 2010.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.

CHAVES, L. H. G.; BRITO, M. E. B.; CARVALHO, A. P.; DANIEL, R.; RIBEIRO, S.; SANTOS, R. T. Adsorção de cobre em amostras de Plintossolo

do Estado do Piauí, com diferentes características. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, p. 226–232, 2009.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução 375. **Critérios e procedimentos, para uso agrícola de lodos de esgoto sanitário e seus produtos derivados**. Brasília, agosto de 2006.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A. Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 459-466, 2006.

de GRUYTER, W. **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlim, 2009. Volume 1. 308 p.

del RIO, J. C.; GUTIERREZ, A.; GONZA´LEZ-VILA, F. J., MARTÍN, F.; ROMERO, J. Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. **Journal of Chromatography A**, v. 823, p. 457–465, 1998.

del RIO, J. C.; ROMERO, J.; GUTIERREZ, A. Analysis of pitch deposits produced in Kraft pulp mills using a totally chlorine free bleaching sequence. **Journal of Chromatography A**, v. 874, 235–245, 2000.

DRABROWSKI, A. Adsorption \_ from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

FANG P.; CEN, C.; CHEN, D.; TANG, Z. Carbonaceous adsorbents prepared from sewage sludge and its application for Hg<sup>0</sup> adsorption in simulated flue gas. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.18, p. 231-238, 2010.

FERNANDEZ, M. P.; WATSON, P. A.; BREUIL, C. Gas chromatography–mass spectrometry method for the simultaneous determination of wood extractive compounds in quaking aspen. **Journal of Chromatography A**, v. 922, p. 225–233, 2001.

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

GANTENBEIN, D., SCHOELKOPF, J., GANE, P. A. C., MATTHEWS, G. P. Influence of pH on the adsorption of dissolved and colloidal substances in a thermo-mechanical pulp filtrate onto talc. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 25, p. 288-299, 2010.

GAO, Y; QIN, M; LI, C; YU, H; ZHANG, F. Control of sticky contaminants with cationic talc in deinked pulp. **BioResources**, v. 6, p. 1916-1925, 2011.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.

GOMEZ-PACHECO, C. V.; RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M.; LOPEZ-PENALVER, J. J. Optimization of the preparation process of biological sludge adsorbents for application in water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217-218, p. 76-84, 2012.

GUTIÉRREZ, A; del RÍO, J. C; MARTÍNEZ, A. T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, p. 1005-1018, 2009.

HASSAN, S. S.M.; AWWAD N. S.; ABOTERIKA, A. H. A. Removal of mercury(II) from wastewater using camel bone charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 992–997, 2008.

HE, Y.; LIAO, X.; LIAO, L.; SHU, W. Low-cost adsorbent prepared from sewage sludge and corn stalk for the removal of COD in leachate. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8157–8166, 2014.

HEIER, D.; BLACKSTOCK, T.; STACK, K.; RICHARDSON, D.; LEWISA, T. Adsorption of wood extractives and model compounds onto bentonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 213–221, 2015.

HONNANNAVAR, S. M.; HOSAMANI, S. R. Comparison of activated and inactivated coconut husk as an adsorbent for removal of hexavalent chromium from wastewater. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 6, p. 2628-2633, 2014.

HOSSAIN, M.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 223-228, 2011.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. **Microporous and mesoporous materials**, v. 43, p. 667-275, 2001.

HUBBE, M. A.; ROJAS O.J.; VENDITTI R. A. Control of tacky deposits on paper machines – A review. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 21, p. 154-171, 2006.

KARADAG, D.; KOC, Y.; TURAN, M.; OZTURK, M. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 432–437, 2007.

KARIMI, E.; TEIXEIRA, I. F.; GOMEZ, A.; RESENDE, E.; GISSANE, C.; LEITCH, J.; JOLLET, V.; AIGNER, I.; BERRUTI, F.; BRIENS, C.; FRANSHAM, P.; HOFF, B.; SCHRIER, N.; LAGO, M. R.; KYCIA, S. W.; HECK, R.; SCHLAF, M. Synergistic co-processing of an acidic hardwood derived pyrolysisbio-oil with alkaline Red Mud bauxite mining waste as a sacrificialupgrading catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 187– 196, 2014.

KEKKONEN, J.; LAUKKANEN, A.; STENIUS, P.; TENHU, H. Adsorption of polymeric additives and their effect on the deposition of wood materials in paper production. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 190, p. 305–318, 2001.

KONG, L.; XIONG, Y.; TIAN, S; LUO, R.; HE, C.; HUANG, H. Preparation and characterization of a hierarchical porous char from sewage sludge with superior adsorption capacity for toluene by a new two-step pore-fabricating process. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 457–462, 2013.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 409– 426, 2006.

LI, G.; LIU, W. Adsorption of pitch and stickies on magnesium aluminum hydroxides treated at different temperatures. **BioResources**, v. 6, p. 1972-1987, 2011.

LIN, Q. H.; CHENG, H.; CHEN, G. Y. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 39, p. 113-119, 2012.

LIU, K.; ZHAO, G.; HE, B.; CHEN, L.; HUANG, L. Immobilization of lipase on chitosan beads for removal of pitch particles from whitewater during papermaking. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5460-5468, 2012.

MAIOLINO, S., MATTOS, T. Brasil é referência mundial no setor de celulose e papel. **BRACELPA**, São Paulo, 2010. Disponível em: <[http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/imprensa/Florestas\\_planta\\_dasreferencia\\_mundial.pdf](http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/imprensa/Florestas_planta_dasreferencia_mundial.pdf)>. Acesso em: 13/10/2015.



MANJI, A.; SALGAR, S.; CONSTANT, J.; SILVA, D. J.; ALMEIDA J. M. Uma nova alternativa para eliminar o talco e reduzir *pitch* e extrativos na produção de celulose. **O Papel**, p. 82-87, 2005.

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

MIAO, Q.; HUANG, L.; CHEN, L. Advances in the control of dissolved and colloidal substances present in papermaking processes: A Brief Review. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1431-1455, 2013.

MICHALIK, A.; SERWICKA, E.M.; BAHRANOWSKI, K.; GAWEŁ A.; TOKARZ, M.; NILSSON, J. Mg,Al-hydrotalcite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes. **Applied Clay Science**, v. 39, p. 86–97, 2008.

MIERCZYNSKA-VASILEV, A.; KOR, M.; ADDAI-MENSAH, J.; BEATTIE, D. A. The influence of polymer chemistry on adsorption and flocculation of talc suspensions. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 375-382, 2013.

MONTERO, M. A.; A JORDÁN, M. M.; HERNÁNDEZ-CRESPO, M. S.; SANFELIU, T. The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 404–408, 2009.

MORTIMER, R. G. **Physical Chemistry**. Canadá, 2008. 3<sup>rd</sup>, p. 1416.

MOUSAVI, H. Z.; HOSSEYNIFAR, A.; JAHED, V.; DEGHANI, S. A. M. Removal of lead from aqueous solution using waste tire rubber ash as an adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 01, p. 79 - 87, 2010.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28:965-971, 2004.

NGAH, W.S. W.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012. 65p. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

NOWICKI, P.; WACHOWSKA, H.; PIETRZAK, R. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 1088–1094, 2010.

OCAMPO-PÉREZ, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; GÓMEZ-PACHECO, C.; SÁNCHEZ-POLO, M.; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 88–96, 2012.

OTERO, M.; SÁNCHEZ, M. E.; GARCÍA, A. I.; MORÁN, A. Simultaneous thermogravimetric–mass spectrometric study on the co-combustion of coal and sewage sludges. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v.86, p. 489-495, 2006.

PAN, Z.; TIAN, J.; XU, G.; LI, J.; LI, G. Characteristics of adsorbents made from biological, chemical and hybrid sludges and their effect on organics removal in wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 819- 827, 2011.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, p. 716-724, 2009.

RAFATULLAHA, M.; SULAIMANA, O.; HASHIMA, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70–80, 2010.

RENCORET, J.; GUTIÉRREZ, A.; del RÍO, J. C. Lipid and lignin composition of woods from different eucalypt species. **Holzforchung**, v. 61, p. 165-174, 2007.

RIVERA-UTRILLA, J.; GÓMEZ-PACHECO, C.; SÁNCHEZ-POLO, M.; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J.; OCAMPO-PÉREZ, R. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 131,16-24, 2013.

ROZADA, F.; OTERO, M.; GARCÍA, A.I.; MORAN, A. Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. **Dyes Pigments**, v. 72, p. 47-56, 2007.

ROZADA, F.; OTERO, M.; MORAN, A.; GARCÍA, A. I. Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6332-6338, 2008.

ROZADA, F.; OTERO, M.; PARRA J. B.; MORÁN A.; GARCÍA, A. I. Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres. Characterization and utilization for the removal of pollutants from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 114, p. 161–169, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. Canadá, 1984. 433p.

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

SHEN W.; GUO, Q.; WANG, H.; YANG, X.; LIU, Y.; ZHANG, Y. Product composition of pyrolyzed sewage sludge and adsorption of methylene blue by porous material derived from it. **Environmental Engineering Science**, v.25, p.99-105, 2008.

SHI, L., ZHANG, G., WEI, D., YAN, T., XUE, X., SHI, S., WEI, Q. Preparation and utilization of anaerobic granular sludge-based biochar for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 334–340, 2014.

SILVERIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVESTRE, A. J. D.; PILO-VELOSO, D.; GOMIDE, J. L. Characterization of lipophilic wood extractives from clones of Eucalyptus Urograndis cultivate in Brazil. **BioResources**, v. 2, p. 157-168, 2007.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p.603-614, 1985.

SING, R. P.; AGRAWAL, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. **Waste Management**, p. 347-358, 2008.

SITHOLĚ, B. B., VOLLSTAEDT, P., ALLEN, L. H. Comparison of Soxtec and Soxhlet systems for determining extractives content. **Tappi Journal**, p. 187-191, 1991.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J. D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, p. 2569-2594, 2009.

STACK, K; LEE, R; RICHARDSONB, D; LEWISA, T; GARNIER, G. Complex formation and stability of colloidal wood resin pitch suspensions with hemicellulose polymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 101-108, 2014.

SUHAS, CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2301-2312, 2007.

TANG, H.; ZHOU, W.; LU, A.; ZHANG, L. Characterization of new sorbent constructed from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitin magnetic beads for the dynamic adsorption of Cd<sup>2+</sup> ions. **The Journal of Materials Science**, v. 49, p. 123-133, 2014.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

VALTO, P.; KNUUTINEN, J.; ALEN, R. Overview of analytical procedures for fatty and resin acids in the papermaking process. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 6041-6076, 2012.

VELGHE, I.; CARLEER, R.; YPERMAN, J.; SCHREURS, S.; D'HAEN, JAN. Characterisation of adsorbents prepared by pyrolysis of sludge and sludge/disposal filter cake mix. **Water Research**, v. 46, p. 2783 - 2794, 2012.

WENG, C.; LIN, Y.; TZENG, T. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 417–424, 2009.

WU, C.; SONG, M.; JIN, B.; WU, Y.; HUANG, Y. Effect of biomass addition on the surface and adsorption characterization of carbon-based adsorbents from sewage sludge. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 405-412, 2013.

XIAO, H.; ZHAO, G.; LI, J.; HE, B. Hydrophobically associating polyethylenimine for controlling dissolved and colloidal substances of alkaline peroxide mechanical pulp. **BioResources**, v. 9, n. 1, p. 1121-1131, 2014.

XIE, R.; JIANG, W.; LI WANG, PENG, J.; CHEN, Y. Effect of pyrolusite loading on sewage sludge-based activated carbon in Cu(II), Pb(II), and Cd(II) adsorption. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, n. 4, p. 1066-1073, 2013.

XU, G., YANG, X., SPINOSA, L. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 221-232, 2015.

YU, L.; ZHONG, Q. Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, 359–366, 2006.

YU, Y.; HUANG, Q.; CUI, J.; ZHANG, K.; TANG, C.; PENG, X. Determination of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in sewage sludge by ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, s. n., p. 891–902, 2011.

ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, M.; MOHD-SETAPAR, S. H.; CHE-YUNUS, M. A. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1091-1098, 2013.

ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X.. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, 355-363, 2011.