

II-486 - UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO TERMICAMENTE TRATADO COMO ADSORVENTE DE NITROGÊNIO AMONIACAL

Luciane Lemos do Prado⁽¹⁾

Tecnóloga em Química Ambiental pela Universidade Federal Tecnológica do Paraná (UTFPR). Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo (UFPR). Coordenadora do LABEAM – Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsari Netto do Departamento de Hidráulica e Saneamento do Setor de Tecnologia da UFPR.

Edson Costa Junior⁽²⁾

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Vander de Freitas Melo⁽³⁾

Engenheiro Agrônomo pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas) pela Universidade Federal do Paraná. Doutor em Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa e pela University of Reading. Pós-Doutor pela University of Western Australia.

Maria Cristina Borba Braga⁽⁴⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Mestre em Bioquímica pela Universidade Federal do Paraná. Doutora em Environmental Technology pelo Imperial College of Science, Technology and Medicine da Universidade de Londres.

Endereço⁽¹⁾: Rua Coronel Francisco Heráclito dos Santos, 100. Bloco 5 - DHS- Centro Politécnico – Jardim das Américas – Curitiba – PR – CEP: 81.531-900 – Brasil - Tel: (41) 3361-3143 - e-mail: lucianeprado@ufpr.br

RESUMO

O lodo de esgoto aplicado na agricultura contribui para a reciclagem de matéria orgânica e aporte de nutrientes. No entanto, elevadas concentrações de contaminantes podem inviabilizar sua aplicação no solo e na prática agrícola. A pirólise do lodo de esgoto entre 450 °C e 600 °C, em ambiente inerte, modifica as propriedades físico-químicas do material aumentando a capacidade de adsorção, podendo ser comparado às propriedades da adsorção do carvão ativado. Utilizar o lodo, após processo térmico, como adsorvente de nitrogênio amoniacal pode ser uma alternativa para o tratamento de efluentes e lixiviados de aterro sanitário, pois são águas residuárias com elevados teores de nitrogênio amoniacal e compostos que podem apresentar características tóxicas e, assim, prejudiciais aos sistemas biológicos e corpos receptores como águas superficiais e solos. A utilização de lodo “*in natura*” tratado termicamente e lodo após adição de cal foram submetidos aos testes de adsorção. A capacidade de adsorção de N-NH₄⁺ calculada para o lodo “*in natura*” pirrolisado a 600 °C apresentou valor de 0,81 mg g⁻¹, sendo superior àquelas obtidas para o carvão ativado e demais tratamentos térmicos.

PALAVRAS-CHAVE: Pirólise de Lodo de ETE, Lixiviado de Aterro, Resíduos Sólidos.

INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto é o principal resíduo sólido gerado em estações de tratamento e tende a um aumento, no mínimo, proporcional ao crescimento da população. Aproximadamente metade dos custos operacionais de uma estação de tratamento é aplicada no manejo do lodo, de modo que identificar alternativas para minimizar este impacto representa um grande desafio tecnológico e econômico (Smith et al., 2009).

Em função da composição rica em matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, o lodo de esgoto tem sido indicado para a aplicação na agricultura como fertilizante do solo, contribuindo, dessa forma, com a reciclagem da matéria orgânica e aporte de nutrientes (Bettiol e Camargo, 2006). No entanto, elevadas concentrações de contaminantes presentes como, por exemplo, metais e patógenos, podem contribuir para a contaminação do solo e da produção agrícola (Saito, 2007; Rocha et al., 2016).

No Brasil a aplicação de lodo na agricultura é regulamentada pela Resolução CONAMA n° 375/06 (CONAMA, 2006). De acordo com Bittencourt (2014), entre 2011 e 2013, no estado do Paraná foram

aplicadas 107.416 toneladas de lodo de esgoto higienizado por estabilização alcalina em 5.529 hectares de áreas agrícolas.

Outra alternativa para a utilização de lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) pode ser a produção de adsorvente para o tratamento de águas residuárias (Beeckmans e Ng, 1971; Nielsen, 1996; Mocelin, 2007). A adsorção é um fenômeno de superfície em que ocorre transferência de uma substância (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). O processo de adsorção pode ser classificado como físico (fisiosorção) - por forças van der Waals ou químico (quimiossorção) - que envolve a interação química entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (Geankoplis, 2013).

Li et al. (2011) realizaram ensaios utilizando lodo de esgoto termicamente tratado, proveniente de resíduo de indústria de papel, para avaliar a adsorção do composto azul de metileno. Estes autores compararam os resultados àqueles produzidos com outros resíduos carbonáceos, por exemplo, resíduo de casca de coco, casca de amendoim, casca de alho e resíduo de chá, tendo observado variações na capacidade de adsorção do composto azul de metileno de 5,87 mg g⁻¹ até 130 mg g⁻¹, para a casca de coco e lodo tratado termicamente, respectivamente. Filippis et al. (2013) observaram eficiência similares de adsorção do composto azul de metileno utilizando lodo pirolisado a 550 °C e carvão ativado. A eficiência da adsorção observada foi de 77,3% para o lodo pirolisado e 83,7% para o carvão ativado.

É importante salientar que a maioria dos materiais que possuem alto teor de carbono podem ser ativados para aumentar a área de superfície específica. Os materiais carbonáceos (cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssogo, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café) possuem área de superfície específica que variam entre 10 m²g⁻¹ e 15 m²g⁻¹, enquanto após ativação, o carvão obtido de alguns materiais pode apresentar valor acima de 800 m²g⁻¹ (Claudino, 2003). Os fatores que interferem na adsorção estão relacionados às características físico-químicas do adsorvente como, por exemplo, quantidade e tamanho dos poros (porosidade) e composição química, entre outros (Mocelin, 2007).

Por sua vez, os lixiviados de aterros sanitários também são resíduos que merecem atenção. Isso devido a sua composição, pois apresentam elevados teores de compostos orgânicos, biodegradáveis e recalcitrantes, e inorgânicos, que podem estar associados a características tóxicas e prejudiciais aos sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias, bem como aos corpos receptores, isto é, águas superficiais e solos. Uma característica comum dos lixiviados brasileiros é a elevada concentração de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal (Braga et al., 2012). Assim, em função da eficiência das estações de tratamento de águas residuárias e da toxicidade inerente à presença de substâncias tóxicas, o lançamento do lixiviado em corpos aquáticos receptores pode estar associado ao processo de eutrofização e ao comprometimento da vida aquática. Em particular, considerando a concentração de nitrogênio amoniacal, existe a necessidade de tratamento, podendo ser adotados processos físicos como a adsorção (Dias et al., 2015), por exemplo.

Como etapa preliminar essa pesquisa objetivou avaliar a capacidade de adsorção de N-amoniacal utilizando lodo de ETE termicamente tratado. Esses resultados irão subsidiar pesquisas futuras de utilização do lodo de ETE na redução do poder contaminante de lixiviados de aterros sanitários.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem do lodo

As amostras de lodo foram coletadas em julho de 2016 em uma Estação de Tratamento de Esgoto, localizada no município de Curitiba-PR, cujas coordenadas geográficas são: 25°33'46"S e 49°14'43"W.

O lodo foi coletado após a unidade de desaguamento de um reator anaeróbio de manta de lodo em fluxo ascendente – UASB sob duas condições: Lodo “*in natura*” e lodo após adição de cal.

Tratamento térmico do lodo de ETE e preparo das amostras

Lodo “*in natura*”

O lodo “*in natura*” foi testado sob três condições térmicas, a saber: (I) seco a 70 °C; (II) a 600 °C pirolisado e (III) a queimado 600 °C por combustão. Para a condição (I), o lodo “*in natura*” foi mantido em estufa

(Lucadema, modelo 82/42), por 3 dias, até secagem completa, identificada pela determinação de massa constante após pesagem. Para a condição (II), a amostra “*in natura*” foi colocada em recipiente fechado, com introdução de gás nitrogênio, pureza industrial, por 2 minutos. O recipiente foi mantido a 600 °C, por 4 horas, em forno tipo mufla (Fornitec, modelo F1); e Para a condição (III), a amostra “*in natura*” foi acondicionada em cápsula de porcelana, e mantida em forno tipo mufla (Fornitec, modelo F1) por um período de 4 horas. Para melhor homogeneização, após os processos de secagem e tratamento térmico em mufla, as amostras foram desagregadas em gral de porcelana e peneiradas em peneira Bertel, com malha de 600 µm.

Lodo Caleado

As amostras de lodo caleado foram preparadas apenas nas condições: (I) a 70 °C e (III) a 600°C por combustão. A condição (II) a 600 °C pirolisado não foi usada para o lodo caleado, pois entre 30% e 50% da amostra pode apresentar cal/calcário na sua composição, o que diminui a concentração de matéria orgânica (SANEPAR, 1999). Para melhor homogeneização, após os processos de secagem e tratamento térmico em mufla, as amostras foram desagregadas em gral de porcelana e peneiradas em peneira Bertel, com malha de 600 µm.

Ensaio de Adsorção

Para a realização dos ensaios de adsorção foi utilizada solução padrão de NH_4Cl , na concentração de 122 mg L^{-1} , conforme recomendado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). Cabe informar que este método analítico por titulometria foi validado por ensaios interlaboratoriais que avaliaram os resultados para a concentração máxima de $1,5 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$, com desvio padrão de 21,6%, e erro relativo de 2,6%. Para o desenvolvimento desta pesquisa foram realizados ensaios para as concentrações de $50 \text{ mg NH}_3^+ \text{ L}^{-1}$, $122 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$, $146 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$, $195 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$, $292 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ e $488 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$. Entre as concentrações de NH_4Cl analisados, a concentração de $122 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ foi aquela que apresentou o menor desvio padrão e erro relativo (1,68% e 1,31%, respectivamente).

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, tendo sido utilizada uma incubadora com agitação orbital, marca Tecnal, modelo TE-421, com temperatura controlada em 25 °C (298 K), sob agitação de 50 rpm. Para a realização dos ensaios, 3g de amostra de lodo em suas várias preparações foram transferidas para um Erlenmeyer, tendo sido adicionados 50 mL de solução de NH_4Cl na concentração de $122 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$. Os frascos foram vedados com duas camadas de Parafilm® e deixados sob agitação por 6 horas. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Após o período especificado para a realização dos ensaios de adsorção, visando à remoção dos sólidos em suspensão, as soluções resultantes foram centrifugadas e filtradas, em papel filtro faixa azul. As concentrações de N-NH_4^+ foram determinadas pelo método titulométrico 4500 – $\text{N-NH}_3^+ \text{ C}$, de acordo com procedimentos especificados pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Cálculo das Concentrações de Adsorção de Nitrogênio Amoniacal

Para o desenvolvimento dos ensaios de adsorção foi utilizado o método em batelada, conforme apresentado por Melo e Alleoni (2009). Para o cálculo da concentração de adsorção foi utilizada a Equação 1:

$$[\text{]}_{\text{ads}} = \frac{[V_{\text{solução}} \times (C_0 - C_e)]}{M_{\text{lodo}}} \quad 1$$

Em que:

$V_{\text{solução}}$ = Volume da solução padrão (mL)

C_0 = Concentração inicial (em mg L^{-1})

C_e = Concentração final em solução (mg L^{-1})

M = Massa de logo utilizada (g)

$[\text{]}_{\text{ads}}$ = Concentração de adsorção (mg g^{-1})

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As concentrações de $N-NH_4^+$, em solução bem como as concentrações de $N-NH_4^+$ após adsorção, obtidas pelo método em batelada, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Nitrogênio amoniacal determinado em solução após adição de lodo, tratado termicamente, para testes de adsorção

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE $N-NH_4^+$ EM SOLUÇÃO (mg L ⁻¹)	QUANTIDADE DE SOLUTO ADSORVIDO mg $N-NH_4^+g^{-1}$	DESVIO PADRÃO
Lodo “ <i>in natura</i> ” seco a 70°C (1a) ^a	145,04	-0,37	1,68
Lodo “ <i>in natura</i> ” seco a 70°C (1b) ^b	229,60	-1,67	4,48
Lodo caleado seco 70°C	106,96	0,24	0,56
Lodo termicamente tratado a 600°C (pirolisado)	73,36	0,81	1,68
Lodo termicamente tratado a 600°C (combustão)	86,80	0,60	0,56
Lodo caleado termicamente tratado a 600 °C	108,64	0,22	2,24
Carvão Ativado*	78,79	0,77	1,12

Nota: ^a Água deionizada como solução para o teste de lixiviação; ^b utilização de solução padrão de NH_4Cl de 122 mg L⁻¹. *O Carvão Ativado foi utilizado afim de comparação.

A amostra de lodo “*in natura*” (condição 1b - Tabela 1) apresentou concentração de nitrogênio amoniacal em solução superior a inicial que era de 122 mg de NH_4Cl L⁻¹. Este incremento indica que possivelmente o lodo “*in natura*” seco a 70°C funcionou como fonte de $N-NH_4$ e não com o dreno. Com base nesta informação, a amostra de lodo “*in natura*” seco a 70°C (condição 1a - Tabela 1) foi submetida ao ensaio de lixiviação adicionando somente água deionizada à massa de lodo, o que comprovou a adição de $N-NH_4$ nesta condição de tratamento térmico. Esta observação é de extrema importância, pois limitaria a aplicação do lodo apenas seco a 70 °C para remediação ambiental ou como fonte de nutrientes (Bettiol e Camargo, 2006).

Em função da volatilização dos compostos nitrogenados, esse efeito indesejado de liberação de $N-NH_4^+$ pelo lodo “*in natura*” seco a 70 °C foi eliminado com o aquecimento a 600 °C. Portanto, para estudos de remediação ambiental com a aplicação do lodo como adsorvente, deve-se aquecer o lodo a temperatura elevadas.

Ao comparar as amostras de lodo “*in natura*” tratado a 600 °C, tanto pirolisado quanto por combustão, com a amostra de carvão ativado, observa-se que as concentrações de nitrogênio amoniacal em solução foram de 73,4 mg NH_4^+ L⁻¹; 86,9 mg NH_4^+ L⁻¹ e 78,8 mg NH_4^+ L⁻¹ de, respectivamente. O lodo “*in natura*” a 600 °C, pirolisado, apresentou capacidade de adsorção de $N-NH_4^+$ de 0,81 mg g⁻¹, ligeiramente superior àquela observada para o carvão ativado, que foi de 0,77 mg g⁻¹. Estas pequenas diferenças podem estar relacionadas a variações nos tamanhos dos poros e das características químicas das superfícies adsorventes (Mocelin, 2007). Assim, em relação à capacidade de adsorção de NH_4^+ em lodo de esgoto, o processo de pirólise do lodo resultou em maior eficiência do que o processo por combustão (Tabela 1).

A amostra de lodo caleado tratado termicamente a 600 °C apresentou menor capacidade de adsorção do padrão de nitrogênio amoniacal em relação ao lodo “*in natura*” a 600 °C, também submetido ao mesmo tratamento. A mistura de até 50% de cal reduz a concentração de matéria orgânica, na forma de compostos humificados, responsável pela adsorção do NH_4^+ , o que torna o lodo caleado menos adequado para a adsorção. A preservação de compostos orgânicos humificados é que estes apresentam elevada área superficial e alta densidade de cargas negativas, devido à desprotonação de grupos carboxílicos e fenólicos (Melo, 2009).

Por outro lado, a capacidade de adsorção do lodo caleado seco a 70 °C foi superior àquela observada para o lodo “*in natura*”, também seco a 70 °C. O aumento do pH, consequentemente a aplicação de cal, favorece a

nitrificação, isto é, transformação do NH_4^+ para NO_3^- , com isso, o lodo caleado seco a 70 °C não pode ser considerado fonte de N- NH_4^+ . Esta característica está de acordo com o observado para o lodo “*in natura*” não caleado, seco a 70 °C. Com a supressão da fonte de N- NH_4^+ o lodo caleado *seco a 70 °C* funcionou como adsorvente de NH_4^+ quando adicionado solução de NH_4Cl . Contudo, esse aparente benefício deve ser considerado com cautela, pois esse material seria fonte de N na forma nítrica, o que resultaria em riscos de contaminação, caso lixiviado, atingindo o lençol freático e corpos d’água (Bettiol e Camargo, 2006).

Deve ser observado que as capacidades de adsorção dos lodos caleados submetidos a duas temperaturas foram similares, isto é, 0,22 mg g⁻¹ e 0,24 mg g⁻¹, respectivamente a 70 °C e 600 °C. A elevação da temperatura para 600 °C não afetou a capacidade de adsorção do lodo caleado, pois não foi observado o efeito de fonte de N- NH_4^+ . Possivelmente, nessas condições, as frações orgânicas dos lodos caleados aquecidos a 70 °C ou a 600 °C comportaram-se de forma similar quanto à adsorção de NH_4^+ . Conforme discutido anteriormente, deve-se preferir o aquecimento a 600 °C, pois esta temperatura volatiliza a totalidade do N, ou seja, as formas amoniacal e nítrica.

CONCLUSÕES

Entre as amostras analisadas, o lodo termicamente tratado a 600 °C por pirólise mostrou maior eficiência na adsorção de nitrogênio amoniacal e mostrou-se satisfatório em comparação com aquele determinado para o carvão ativado. No entanto, é preciso avaliar outras propriedades do lodo pirolisado como, por exemplo, o tempo de retenção deste nutriente (N- NH_4^+) na matriz de lodo pirolisado, área de superfície específica, concentração de carbono e estrutura orgânica após pirólise.

Como aplicação prática, os tratamentos do lodo *in natura*, não caleado, a 600 °C, por pirólise e por combustão, serão selecionados para estudos futuros de redução dos teores de NH_4^+ de lixiviados de aterros sanitários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA - American Public Health Association American Water Works Association Water Pollution Control Federation American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19 ed. Washington: APHA, 1998.
2. BEECKMANS, J. M.; NG, P. C. Pyrolyzed sewage sludge: its production and possible utility. *Environmental Science Technology*, n. 5, p. 69-71, 1971.
3. BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. Lodo de Esgoto – Impactos Ambientais na Agricultura. Jaguariúna. EMBRAPA Meio Ambiente, 2006. 349 p.
4. BITTENCOURT, S. (2014) Gestão do processo de uso agrícola de lodo de esgoto no estado do Paraná: Aplicabilidade da Resolução CONAMA 375/06. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Paraná.
5. BRAGA, M. C. B.; AISSE, M. M.; STEINER, P. A.; DIAS, N. C.; BARÉS, M. E.; TANAKA, G. T.; RIBEIRO, C. B. tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes: caracterização de lixiviados. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012
6. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA n° 375, de 29 de agosto de 2006. Resoluções 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em 10 de janeiro de 2017.
7. CLAUDINO A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Tese de mestrado, Florianópolis, 2003.
8. DIAS, N. C., STEINER, P. A. BRAGA, M. C. B. Characterization and Modification of a Clay Mineral Used in Adsorption Tests. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 3, 2015, 277-288
9. FILIPPIS, P. D.; PALMA, L.D.; PETRUCCI, E.; SCARSELLA, M., VERDONE, N. Production and Characterization of Adsorbent Materials from Sewage Sludge by Pyrolysis. *Chemical Engineering Transactions*. Vol. 32, 2013
10. GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and separation process principles. Prentice Hall, 2003.

11. LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; WANG, X.; QI, Y.; ZHAO, Y.; LI, Y. Preparation of sludge based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye Wastewater treatment. *Desalination*, v. 278, 179 – 185, 2011.
12. MELO, V. F., ALLEONI, L.R.F. Química e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2009.
13. MOCELIN, C. Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais da UTFPR), 2007.
14. NIELSEN, P. H. Adsorption of ammonium to activated sludge. *Water. Research.* v. 30, n.3, 762-764, 1996.
15. ROCHA M. C. V.; BARÉS, M. E.; BRAGA, M. C. B. Quantification of viable helminth eggs in samples of sewage sludge. *Water Research*, 103, 2016, 245 – 255.
16. SAITO, M. L. O uso do lodo de esgoto na agricultura: precauções com os contaminantes orgânicos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2007.
17. SANEPAR - COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ. Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB. Curitiba 1999.
18. SMITH, K.M.; FOWLER, G.D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N.J.D. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, n. 43, p. 569-2594, 2009.