



Universidade de Brasília - UnB  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

Isadora Pimenta de Araújo

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES ORIUNDOS DE LETA  
COM POTENCIAL APLICAÇÃO À REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S PROVENIENTE DE ETE**

**Brasília – DF  
2019**



Universidade de Brasília - UnB  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

Isadora Pimenta de Araújo

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES ORIUNDOS DE LETA  
COM POTENCIAL APLICAÇÃO À REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S PROVENIENTE DE ETE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Tecnologias Química e Biológica.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andressa Regina Vasques Mendonça.

**Brasília – DF  
2019**

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Isadora Pimenta de Araújo**, matrícula nº **17/0090949**, intitulada “**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES ORIUNDOS DE LETA COM POTENCIAL APLICAÇÃO À REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S PROVENIENTE DE ETE**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 29 de julho de 2019.

Prof.<sup>a</sup> Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça  
Presidente de Banca

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos Membro  
Titular

Prof.<sup>a</sup> Dra. Ariuska Karla Barbosa Amorim Membro  
Titular ENC/FT/UnB

Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins  
Membro Suplente

Em 29 de julho de 2019.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Vida, que me proporcionou um grandioso aprendizado como pessoa e me tornou muito mais forte, íntegra e verdadeira, principalmente comigo mesma. O amor próprio prevaleceu frente a esse belo desafio.

Agradeço à minha mãe, Alayksa Santos Pimenta, por: ter segurado a barra por mim em tantos momentos de angústia e desespero; comemorar comigo cada conquista adquirida ao longo desses anos e de minha vida inteira; não me deixar faltar nada; e me tranquilizar frente aos problemas familiares.

Ao meu namorado, Filipe de Castro Borges da Silveira, que tanto me ajudou estando ao meu lado a cada momento, secando-me as lágrimas, acolhendo-me em seus abraços, comprando-me lanchinhos, auxiliando-me diretamente na elaboração dessa dissertação e pela compreensão incondicional.

À minha orientadora, Andressa Regina Vasques Mendonça, que me ofereceu sua ideia para o desenvolvimento dessa pesquisa, pelo convívio e pelas correções visando explorar minhas capacitações e meu potencial.

À irmã que a vida me deu, Carla Magalini Zago de Sousa, por escutar meus “audiobooks”, pelos cafés, pelo acolhimento em sua casa, pelas conversas, desabafos e compreensão, pelos conselhos e por estar sempre disposta a me ajudar.

Aos técnicos de laboratório, Betânia e João Paulo, e aos amigos de laboratório – Antônio, Breno, Diego, João, Luis, Lyvia, Marcelo, Rômulo, Ruana, Sílvia, Talita e tantos outros que estiveram presentes no meu cotidiano, sempre dispostos a ajudar ou até mesmo emprestar material de bancada.

Ao colega de profissão, Jussimar da Silva Rocha, que abriu as portas de seu laboratório e me auxiliou a realizar a análise de ICP-OES, agregando ainda mais valor a essa pesquisa.

*“Nunca deixe que ninguém impeça você de sonhar, nem se essa pessoa for o seu pai.”*

(Chris Gardner)

## RESUMO

Dois grandes problemas socioeconômicos e ambientais que as empresas de saneamento básico vêm enfrentando são: a emissão de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) residual gerado no processo anaeróbico das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE); e a disposição do Lodo remanescente produzido pelas Estações de Tratamento de Água (LETA), que é considerado um resíduo sólido urbano e, por isso, necessita tanto de tratamento quanto de destino adequados. Para a remoção de  $H_2S$ , o processo de adsorção é comumente empregado. Nesse método, utiliza-se carvão como material adsorvente principal. Já o LETA tem sido direcionado para algumas finalidades. Dentre elas, encontra-se a produção de adsorventes carbonáceos para sua utilização em colunas de adsorção. Frente a isso, este trabalho teve como objetivo principal desenvolver adsorventes a partir do LETA da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal – Caesb – (estação do Rio Descoberto) e, mediante ativação química por impregnação com materiais pré-selecionados –  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2CO_3$  e  $ZnO$  –, torná-los específicos para a captura de  $H_2S$ . Dessa forma, os resíduos gerados pelas indústrias de saneamento básico passariam a ser considerados subprodutos, possibilitando o fechamento de um ciclo de reuso. A pesquisa baseou-se na obtenção e caracterização dos adsorventes produzidos, a fim de comparar com resultados encontrados em referências publicadas nesse contexto. Por meio das análises de caracterização, foi possível identificar alta eficiência do processo de impregnação superficial com os metais ativadores, sendo os adsorventes ativados com  $ZnO$  e  $Fe_2O_3$  considerados os melhores comparativamente. Quanto aos ensaios de adsorção realizados – adsorção/dessorção de  $N_2$  e solução com azul de metileno –, ambos os adsorventes apresentaram alta formação de microporos e mesoporos do tipo tinteiro. Além disso, formaram-se majoritariamente sítios homogêneos e específicos na superfície dos adsorventes, características importantes para a adsorção gasosa. Portanto, os resultados obtidos a partir das análises de caracterização e dos ensaios de adsorção realizados, apresentaram-se promissores.

Palavras-chave: LETA; gás sulfídrico ( $H_2S$ ); adsorção; adsorvente; ativação química.

## ABSTRACT

Two major socioeconomical and environmental problems the basic sanitation companies face are: the emission of residual hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) generated in the anaerobic process of Sewage Treatment Stations (STSS); and the disposal of remaining sludge produced by Water Treatment Plants (WTPs), which is considered to be an urban solid waste and therefore requires both adequate treatment and destination. For the removal of  $H_2S$ , the adsorption process is commonly employed. In this method carbon is used as the main adsorbent material. The residual sludge (SWTP) can be used for some purposes. Amongst them, there is the production of carbonaceous adsorbents for adsorption processes in adsorption columns. The main objective of this project is to develop adsorbent materials from the SWTP of the Federal District Environmental Sanitation Company – Caesb – (Rio Descoberto Station) and to turn them to specific adsorbents capable of capturing  $H_2S$  using chemical activation by impregnation with pre-selected materials -  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2CO_3$  and  $ZnO$ . Thus, the waste generated by the basic sanitation industries would be considered by-products and this would allow the closure of a cycle. The research was based on the obtainment and characterization of the adsorbents produced in order to compare the results with the ones found in the literature. The characterization analysis showed that the superficial impregnation process with the activating metals tested is highly efficient, being  $Fe_2O_3$  and  $ZnO$  the best ones comparatively. Regarding the adsorbent trials –  $N_2$  adsorption/desorption and methylene blue solution –, both adsorbents presented high occurrences of micropores and mesopores with narrow necks and broad bodies. Moreover, homogeneous and specific sites were mostly formed on the adsorbents' surfaces, which are important characteristics for gas adsorption. The results showed resemblance to the ones in the references, and the adsorbents developed can be considered promising materials for  $H_2S$  adsorption.

Keywords: SWTP; hydrogen sulfide ( $H_2S$ ); adsorption; adsorbent; chemical activation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de funcionamento de um reator UASB .....	19
Fluxograma 1 – Digestão anaeróbia e os grupos microbianos responsáveis .....	20
Figura 2 – Influência do pH na solubilidade do H <sub>2</sub> S e seus respectivos íons .....	26
Figura 3 – Principais tipos morfológicos de isoterma .....	36
Figura 4 – Tipos morfológicos de histerese .....	37
Fluxograma 2 – Processos comumente empregados para a remoção de H <sub>2</sub> S .....	39
Figura 5 – Preparo do LETA .....	46
Fluxograma 3 – Esquema do processo de pirólise .....	47
Figura 6 – Forno tubular horizontal T1200/H .....	48
Organograma 1 – Nomenclatura dos materiais .....	49
Fluxograma 4 – Metodologia de caracterização de amostras .....	50
Figura 7 – Fórmula estrutural do azul de metileno .....	56
Figura 8 – Gráfico da TGA do LETA .....	62
Figura 9 – Gráfico da TGA dos Ad. NA .....	63
Figura 10 – Gráfico da TGA dos Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
Figura 11 – Gráfico da TGA dos Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
Figura 12 – Gráfico da TGA dos Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	65
Figura 13 – Gráfico da TGA dos Ad. ZnO .....	66
Figura 14 – Difratoograma do LETA .....	67
Figura 15 – Difratoograma dos Ad. NA .....	67
Figura 16 – Difratoograma do padrão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
Figura 17 – Difratoograma dos Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
Figura 18 – Difratoograma do padrão de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
Figura 19 – Difratoograma dos Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
Figura 20 – Difratoograma do padrão de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	70
Figura 21 – Difratoograma dos Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	71
Figura 22 – Difratoograma do padrão de ZnO .....	71
Figura 23 – Difratoograma dos Ad. ZnO .....	72
Figura 24 – Fotomicrografia do LETA .....	72
Figura 25 – Fotomicrografia dos Ad. NA .....	73
Figura 26 – Fotomicrografia dos Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74



Figura 27 – Fotomicrografia dos Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
Figura 28 – Fotomicrografia dos Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	75
Figura 29 – Fotomicrografia dos Ad. ZnO .....	76
Figura 30 – Isotermas de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> dos Ad. NA .....	78
Figura 31 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. NA .....	79
Figura 32 – Isotermas de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> dos Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
Figura 33 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
Figura 34 – Isotermas de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> dos Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	81
Figura 35 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	82
Figura 36 – Isotermas de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> dos Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	83
Figura 37 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	83
Figura 38 – Isotermas de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> dos Ad. ZnO .....	84
Figura 39 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. ZnO .....	85
Figura 40 – Curva de calibração contendo a equação da reta e seu erro (R <sup>2</sup> ) .....	86
Figura 41 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. NA .....	87
Figura 42 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	87
Figura 43 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	88
Figura 44 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	88
Figura 45 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. ZnO .....	89
Figura 46 – Esquema do sistema de adsorção em leito fixo .....	92

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio em ETE .....	18
Tabela 1 – Composição e proporção do biogás .....	21
Quadro 2 – Pontos de escape de gases odoríferos, sua origem e intensidade .....	23
Tabela 2 – Substâncias que compõem os gases odoríferos nas ETE e seus respectivos limites de detecção e de identificação .....	23
Tabela 3 – Correlação entre concentração, tempo de exposição e efeitos do H <sub>2</sub> S ...	25
Quadro 3 – Concentrações limites de H <sub>2</sub> S referentes a diferentes localidades .....	25
Tabela 4 – Características típicas do LETA de sulfato de alumínio .....	31
Quadro 4 – Características principais das adsorções física e química .....	32
Quadro 5 – Classificação das isotermas de acordo com o parâmetro de equilíbrio ..	35
Quadro 6 – Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação usuais .....	45
Tabela 5 – Dados coletados para cálculo do teor de umidade em base seca .....	57
Tabela 6 – Resultados da análise de CHN .....	58
Tabela 7 – Resultados da análise de EDX corrigidos .....	59
Tabela 8 – Resultados da análise de ICP-OES .....	60
Tabela 9 – Resultados do ensaio de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> – BET .....	77
Tabela 10 – Resultados do ensaio de adsorção com azul de metileno .....	90

## LISTA DE ABREVIÇÕES

Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 125 HA	Adsorvente ativado com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em partículas de 125 µm e lavado com ácido
Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 125 H <sub>2</sub> O	Adsorvente ativado com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em partículas de 125 µm e lavado com água
Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 250 HA	Adsorvente ativado com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em partículas de 250 µm e lavado com ácido
Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 250 H <sub>2</sub> O	Adsorvente ativado com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em partículas de 250 µm e lavado com água
Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 125 HA	Adsorvente ativado com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em partículas de 125 µm e lavado com ácido
Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 125 H <sub>2</sub> O	Adsorvente ativado com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em partículas de 125 µm e lavado com água
Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 250 HA	Adsorvente ativado com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em partículas de 250 µm e lavado com ácido
Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 250 H <sub>2</sub> O	Adsorvente ativado com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em partículas de 250 µm e lavado com água
Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 125 HA	Adsorvente ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em partículas de 125 µm e lavado com ácido
Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 125 H <sub>2</sub> O	Adsorvente ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em partículas de 125 µm e lavado com água
Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 250 HA	Adsorvente ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em partículas de 250 µm e lavado com ácido
Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 250 H <sub>2</sub> O	Adsorvente ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em partículas de 250 µm e lavado com água
Ad. NA 125 HA	Adsorvente não ativado em partículas de 125 µm e lavado com ácido
Ad. NA 125 H <sub>2</sub> O	Adsorvente não ativado em partículas de 125 µm e lavado com água
Ad. NA 250 HA	Adsorvente não ativado em partículas de 250 µm e lavado com ácido

Ad. NA 250 H <sub>2</sub> O	Adsorvente não ativado em partículas de 250 µm e lavado com água
Ad. ZnO 125 HA	Adsorvente ativado com ZnO em partículas de 125 µm e lavado com ácido
Ad. ZnO 125 H <sub>2</sub> O	Adsorvente ativado com ZnO em partículas de 125 µm e lavado com água
Ad. ZnO 250 HA	Adsorvente ativado com ZnO em partículas de 250 µm e lavado com ácido
Ad. ZnO 250 H <sub>2</sub> O	Adsorvente ativado com ZnO em partículas de 250 µm e lavado com água
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
LETA	Lodo de Estação de Tratamento de Água
PCZ	Ponto de Carga Zero
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RD	Rio Descoberto
T <sub>RH</sub>	Tempo de Retenção Hidráulica
T <sub>RS</sub>	Tempo de Retenção de Sólidos
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	16
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	16
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
<b>3.1 Tratamento de Esgoto Urbano</b> .....	17
3.1.1 <i>Reator do tipo UASB</i> .....	19
3.1.2 <i>Gases odoríferos em ETE</i> .....	22
3.1.2 <i>Gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S)</i> .....	24
<b>3.2 Lodo Residual da Estação de Tratamento de Água</b> .....	29
3.2.1 <i>Caesb</i> .....	30
<b>3.3 Adsorção de Gases</b> .....	32
<b>3.4 Adsorção Específica para Remoção de H<sub>2</sub>S</b> .....	39
3.4.1 <i>Ativação com óxido de ferro</i> .....	40
3.4.2 <i>Ativação com óxido de zinco</i> .....	42
3.4.3 <i>Ativação com demais agentes ativantes</i> .....	42
<b>3.5 Outros Materiais Precursores para Remoção de H<sub>2</sub>S</b> .....	44
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	46
<b>4.1 Obtenção dos Adsorventes</b> .....	46
4.1.1 <i>Processo de ativação química por impregnação</i> .....	47
4.1.2 <i>Pirólise</i> .....	47
4.1.3 <i>Lavagem ácida</i> .....	48
4.1.4 <i>Lavagem com água</i> .....	49
<b>4.2 Caracterização</b> .....	50
4.2.1 <i>Análise imediata</i> .....	50
4.2.2 <i>Análise elementar – CHN</i> .....	52
4.2.3 <i>Análise da química de superfície – EDX</i> .....	52
4.2.4 <i>Análise de composição química – ICP-OES</i> .....	53
4.2.5 <i>Análise de estabilidade Térmica – TGA</i> .....	53
4.2.6 <i>Análise de estrutura Cristalina – DRX</i> .....	54
4.2.7 <i>Análise morfológica – MEV</i> .....	54

4.2.8 Ensaio de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> – BET .....	55
4.2.9 Ensaio de adsorção com azul de metileno .....	55
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1 Análises de Caracterização .....</b>	<b>57</b>
5.1.1 Análise imediata .....	57
5.1.2 Análise elementar – CHN .....	58
5.1.3 Análise da química de superfície – EDX .....	58
5.1.4 Análise de composição química – ICP-OES .....	60
5.1.5 Análise de estabilidade térmica – TGA .....	61
5.1.6 Análise de estrutura cristalina – DRX .....	67
5.1.7 Análise morfológica – MEV .....	72
5.1.8 Ensaio de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> – BET .....	76
5.1.9 Ensaio de adsorção com azul de metileno .....	86
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>91</b>
<b>7 TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os cuidados com o meio ambiente são uma grande preocupação mundial, pois, as atividades humanas têm sido, em suma, devastadoras tanto para a natureza quanto para o próprio ser humano. A falta de tratamento adequado com os resíduos despejados em corpos hídricos e a emissão de gases tóxicos e poluentes são só alguns exemplos.

Devido à crescente taxa de mortalidade, por falta de infraestrutura em saneamento básico, o desenvolvimento de sistemas de esgotamento sanitário e de tratamentos de água própria para consumo humano passou a ter grande importância ao longo do tempo. Tal atenção resultou diretamente na responsabilidade de serem implementadas Estações de Tratamento de Esgoto sanitário (ETE) em todo o Brasil (CHERNICHARO, 2007).

No entanto, as ETE têm como um de seus principais subprodutos os gases odoríferos provenientes, principalmente, do processo anaeróbico desse sistema. Quando não tratados e ao serem liberados para a atmosfera, esses gases podem gerar desconforto e causar graves problemas de saúde aos moradores da região próxima à qual a ETE se encontra estabelecida.

O gás sulfídrico, ou sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), é o que se destaca dentre os gases liberados ao longo do processo de tratamento de efluentes urbanos, já que, além de apresentar odor característico, é considerado tóxico dependendo da concentração emitida. Trata-se de um gás extremamente perigoso e detectável facilmente pelo olfato, até mesmo em baixas concentrações. Além disso, quando em contato com a atmosfera, esse gás oxida facilmente formando dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), um dos principais causadores de chuva ácida, podendo, também, representar risco de corrosão em tubulações da própria estação e, ainda, contribuir para a redução da eficiência de aproveitamento do biogás gerado nela (BRUNO, 2007).

A técnica de adsorção é uma forma de controlar a emissão de gases. O método, geralmente, utiliza carvão como material adsorvente principal que pode apresentar alta afinidade com gases como o sulfeto de hidrogênio; além disso, pode ser recuperado para retornar ao processo e, comparado a outros adsorventes, é mais conveniente economicamente (COSTA, 2017).

O lodo residual formado ao longo do processo utilizado nas Estações de Tratamento de Água (ETA) é considerado um material potencial para o desenvolvimento de adsorventes carbonáceos. Por ser produzido em larga escala, a deposição desse resíduo demanda grandes terrenos, o que gera prejuízos ambientais e econômicos para a empresa que rege a ETA. Portanto, pesquisas que o tornam um subproduto se tornam interessantes (BATISTA, 2015).

Este projeto visa demonstrar o desenvolvimento de adsorventes a partir do lodo residual gerado na ETA da Caesb (DF) – estação do Rio Descoberto – e, por meio de ativações, torná-lo seletivo para a captura de gás sulfídrico, possibilitando, assim, o seu reuso como purificador de biogás oriundo de ETE. Dessa forma, fecha-se um ciclo dentro da própria estrutura de saneamento básico, sem a necessidade de onerar novas áreas para deposição do lodo e possibilitando a substituição do processo de controle de H<sub>2</sub>S por uma coluna de adsorção ou do material utilizado em colunas adsorptivas já implementadas.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver materiais adsorventes a partir de lodo residual de Estação de Tratamento de Água (ETA), com a finalidade de remover seletivamente gás sulfídrico de biogás gerado nas Estações de Tratamento do Esgoto (ETE).

### 2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as melhores faixas granulométricas das partículas de lodo a serem utilizadas;
- produzir adsorventes sem ativação e com ativantes diferentes:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; e  $\text{ZnO}$ ;
- realizar análises de caracterização dos adsorventes produzidos: imediata; elementar; de estabilidade térmica; morfológica; e ensaios de adsorção-dessorção com  $\text{N}_2$  e com azul de metileno;
- estabelecer a funcionalidade dos adsorventes, por meio de comparação teórica das análises de caracterização realizadas; e
- definir o(s) adsorvente(s) que poderá(ão) apresentar melhor desempenho adsorativo para a remoção de gás sulfídrico.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Tratamento de Esgoto Urbano

O esgoto urbano é composto por despejos domiciliares sanitários, esgotos hospitalares e gerado nos setores de serviços comerciais, além de possuir uma parcela constituída por águas pluviais e de infiltração (METCALF e EDDY, 2015; BATISTA, 2015).

A difusão tanto de coleta quanto de tratamento de esgoto tem aumentado ao longo dos anos e a tendência é ascendente, principalmente nos centros urbanos. Um dos principais focos governamentais, mediante o Plano Nacional de Saneamento Básico, é a instalação de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) a fim de universalizar o sistema de esgotamento sanitário (PLANASA, 2013).

Segundo Von Sperling (1996), ao projetar uma ETE, alguns parâmetros devem ser avaliados: o objetivo do tratamento; o nível do tratamento; e os impactos que poderão ser causados ao corpo hídrico. Normalmente, as ETE têm como objetivo principal manter a qualidade do corpo receptor após o despejo do efluente tratado. Para isso, é estabelecida uma relação direta com os níveis de tratamento pelos quais o esgoto passará para que se enquadre aos padrões normativos. São eles:

- preliminar: separa os sólidos grosseiros do efluente;
- primário: extrai sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica;
- secundário: degrada a maior parte de matéria orgânica e nutrientes; e
- terciário: faz o polimento do efluente tratado para despejo ao corpo receptor.

Os níveis são compostos por operações unitárias que compõem o sistema de tratamento. Essas podem ser classificadas como operações físicas: gradeamento, sedimentação e filtração; processos químicos: desinfecção e adsorção; e/ou processos biológicos: fosforilação e desnitrificação, sendo possível a combinação de operações nos níveis de tratamento (METCALF e EDDY, 2015; CARVALHO *et al.*, 2011).

No Brasil, o nível secundário é a principal fase do sistema de tratamento de efluentes e ocorre, majoritariamente, por processo biológico. A decomposição e a

estabilização da matéria orgânica, etapa denominada digestão, ocorre por intermédio de microrganismos, aeróbicos e anaeróbicos. A digestão anaeróbica tem como produtos o efluente tratado, o lodo residual e o biogás (MELO e MARQUES, 2000; SILVA, 2016).

Os processos anaeróbicos têm sido utilizados preferencialmente aos aeróbicos, de acordo com as vantagens listadas no Quadro 1. Apesar de se destacarem por seus benefícios, podem representar riscos epidemiológicos devido à presença de agentes patogênicos (CHERNICHARO, 2007).

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio em ETE

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Baixo consumo de energia	Demora na partida do sistema, na ausência de inóculo adequado
Baixa produção de lodo residual	Sensibilidade às mudanças ambientais (pH, concentração, temperatura)
Possibilidade do uso de biogás como combustível	Possibilidade de geração de odores ofensivos
Área de ocupação reduzida	Necessidade de pós tratamento
Possibilidade de ser construída em pequena ou larga escala	Baixa eficiência na remoção de nutrientes
Tolerante a longos períodos de interrupções	Existência de organismos patogênicos no efluente

Fonte: adaptado de Chernicharo (2007).

Andrade Neto (1997) afirma que a criação do reator anaeróbico surgiu das invenções de Travis, em 1903, e de Phelps, em 1910. Travis criou um tanque denominado hidrolítico, pois acreditava que a degradação da matéria orgânica ocorria apenas por ações das enzimas excretadas por bactérias fermentativas encontradas no meio. Já o tanque criado por Phelps mantinha o fluxo ascendente e o efluente passava por uma manta de lodo adquirido ao longo do próprio processo, denominando-o biolítico.

Com o aperfeiçoamento dos processos de tratamento de efluente, Gatzke Lettinga, idealizou um reator cujo fluxo era distribuído de maneira mais uniforme e acoplou separadores de fases, tanto sólido-líquido quanto líquido-gasoso. Assim, criou-se o reator do tipo UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*), que, já na década

de 1990, tornou-se o sistema de tratamento mais difundido no Brasil, incluindo a maioria das estações regidas pela Caesb (SOUZA, 2010; BATISTA, 2015).

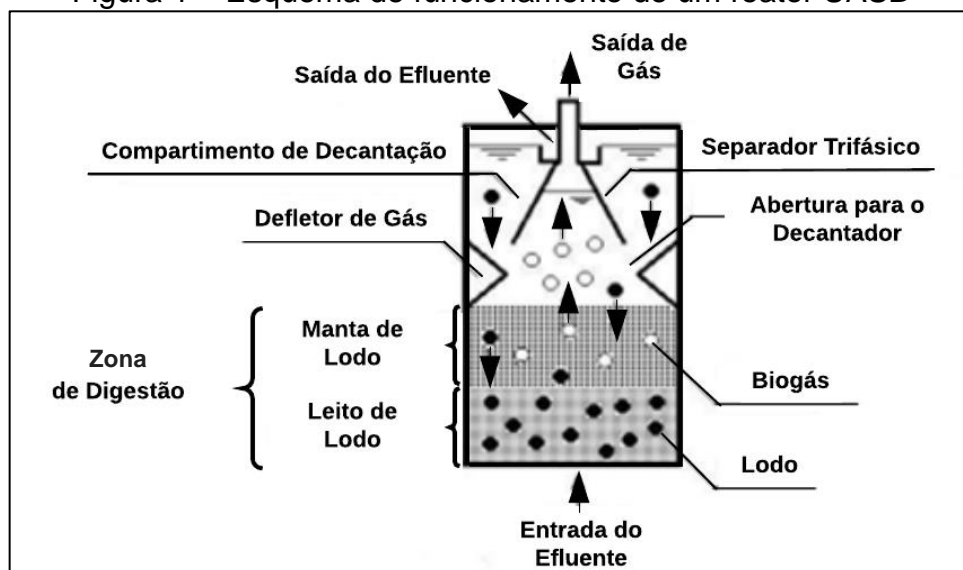
### 3.1.1 Reator do tipo UASB

Os reatores do tipo UASB foram desenvolvidos com a finalidade de remover a matéria orgânica carbonácea, isto é, carboidratos, lipídios, proteínas e complexos derivados. O processo de digestão se inicia a partir do crescimento de bactérias dispersas no meio formando flocos que servirão como suporte de crescimento para outros microrganismos (VON SPERLING, 1996; BATISTA, 2015).

A zona de digestão é onde ocorre todo o processo de biodegradação da matéria orgânica. Essa zona é dividida em duas regiões: o leito de lodo, que é mais concentrado e se encontra ao fundo do reator; e a manta de lodo, que é menos densa e está mais próxima da superfície (SOUZA, 2010).

A Figura 1 ilustra o esquema de funcionamento de um reator UASB. O efluente entra no reator de forma ascendente e passa pela zona de digestão, onde ocorrerá todo o processo de tratamento. Como dito anteriormente, haverá a formação de três produtos: o efluente tratado; o biogás; e o lodo residual. O próprio gás formado servirá como um “borbulhador” e garantirá a mistura do meio. Para se garantir um elevado tempo de retenção celular, faz-se necessário o acoplamento de um separador trifásico (PRESOTTO, 2014).

Figura 1 – Esquema de funcionamento de um reator UASB

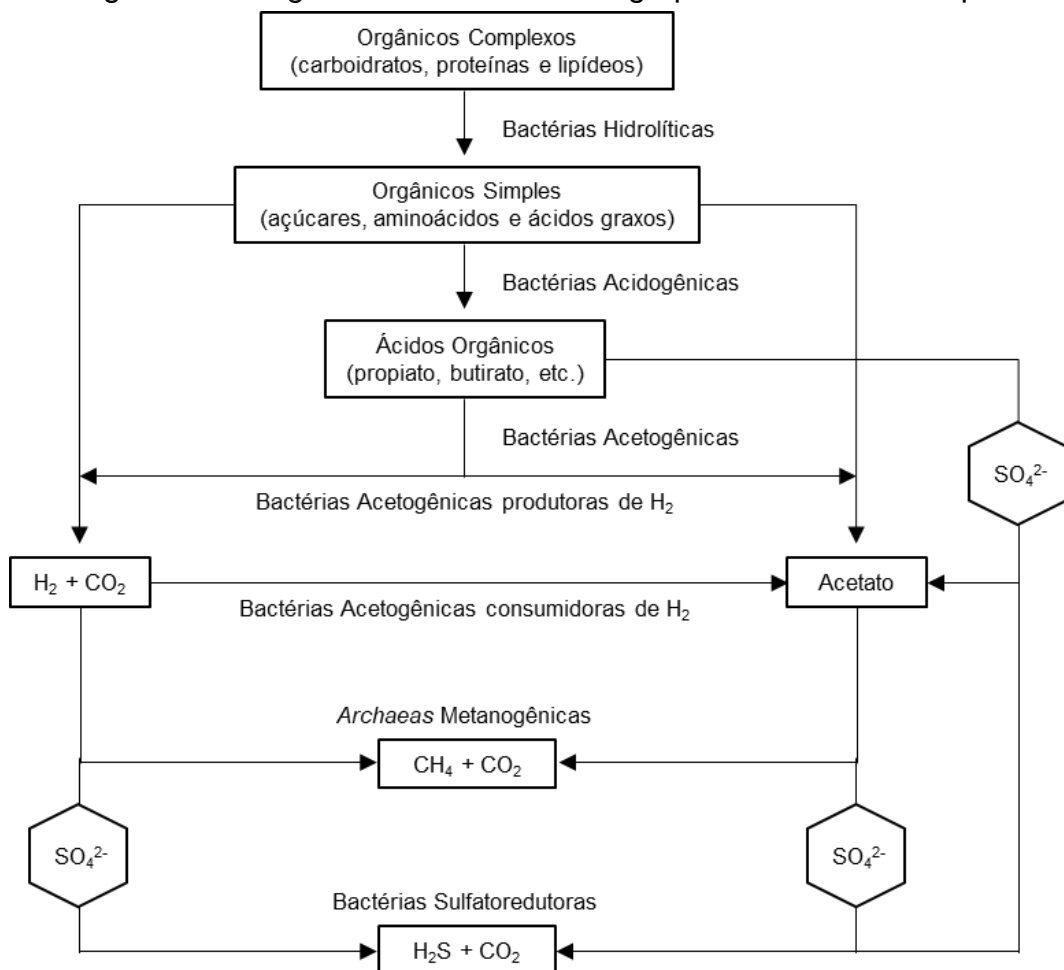


Fonte: adaptado de Presotto (2014).

O processo de biodegradação anaeróbica ocorre por diferentes grupos de bactérias e *archaeas*, como pode ser verificado pelo Fluxograma 1. As bactérias hidrolíticas, mediante a reação de hidrólise, iniciam o processo convertendo a matéria orgânica em substratos menos complexos, como ácidos graxos, aminoácidos e açúcares. Sequencialmente, ocorrerá a degradação desses substratos em ácidos orgânicos que serão convertidos em acetato, hidrogênio e gás carbônico pelas bactérias acetogênicas.

Por fim, as *archaeas* metanogênicas converterão o que foi produzido pelas bactérias acetogênicas em gás metano. Há, em concomitância, as bactérias sulfato-redutoras, que competirão com as demais bactérias pelo substrato. Essas reduzirão compostos sulfonados, como sulfatos e sulfitos, a gás sulfídrico.

Fluxograma 1 – Digestão anaeróbica e os grupos microbianos responsáveis



Fonte: adaptado de Chernicharo (2007) e Presotto (2014).

Para Andrade Neto (1997) e Presotto (2014), quando comparado a outros tratamentos biológicos, o reator UASB possui algumas vantagens:

- não depende de energia elétrica;
- é altamente eficiente na degradação de matéria orgânica;
- possui curto tempo de retenção hidráulica ( $T_{RH}$ );
- possui elevado tempo de retenção dos sólidos ( $T_{RS}$ );
- possui custos reduzidos;
- produz energia como subproduto (biogás); e
- produz lodo residual estabilizado.

Apesar das vantagens, existem fatores muito importantes que devem ser considerados quando se tratar de um reator UASB. É imprescindível que seja feito um tratamento prévio eficaz para a remoção de sólidos do efluente. Isso porque os sólidos ocupariam boa parte do volume da zona de digestão, acarretando um desequilíbrio entre as regiões do leito de lodo e da manta de lodo. No entanto, a presença do decantador primário não é necessária, pois as partículas sólidas removidas nesse processo serão utilizadas para compor a zona de digestão.

Além disso, por depender de microrganismos, deve-se atentar para fatores que sejam prejudiciais à população microbológica, como concentração de matéria orgânica presente no meio, pH, toxicidade, temperatura, entre outros (VERSIANI, 2005; PRESOTTO, 2014).

Outro fator que merece atenção é o biogás formado como subproduto do processo de tratamento. No biogás gerado por um reator UASB, além de possuir altas concentrações de gás carbônico e metano, o qual é considerado um excelente combustível, também podem ser encontradas concentrações relevantes de nitrogênio e gás sulfídrico. Segundo o Centro de Conservação de Energia (CCE, 2000) estima-se que a composição desse biogás seja conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Composição e proporção do biogás

<b>Composto</b>	<b>Proporção</b>
CH <sub>4</sub>	50 – 80 %vol.
CO <sub>2</sub>	20 – 40 %vol.
H <sub>2</sub>	1 – 3 %vol.
N <sub>2</sub>	0,5 – 3 %vol.
H <sub>2</sub> S	1 – 5 %vol.
H <sub>2</sub> O	Saturado

Fonte: adaptado de CCE (2000).

A presença de substâncias não combustíveis no biogás prejudica o processo de queima, tornando-o menos eficiente em seu uso como combustível. Por esse motivo, faz-se necessária sua purificação, removendo tanto a umidade como os gases carbônico e sulfídrico presentes na mistura gasosa (COELHO *et al.*, 2006).

Coelho *et al.* (2006) afirmam que as instalações utilizadas na queima do biogás podem operar em níveis elevados de CO<sub>2</sub>. Nesse caso, não haveria a estrita necessidade de removê-lo antes do armazenamento do combustível. No entanto, o H<sub>2</sub>S deve ser retirado. Para isso, foram desenvolvidas algumas metodologias, sendo a adsorção com carvão ativado considerada a mais usual devido ao seu valor econômico.

Dentre essas metodologias, tem-se a lavagem com hipoclorito, que previne a formação de H<sub>2</sub>S reduzindo o pH do efluente. Outro exemplo é o processo que foi adotado pela empresa Kronos, no qual foram acoplados borbulhadores de O<sub>2</sub> dentro do próprio reator biológico. Na fase de fermentação, quando o O<sub>2</sub> reage com o H<sub>2</sub>S, formam-se enxofre elementar e água (KRONOS, 2012).

### 3.1.2 Gases odoríferos em ETE

Além da contaminação do biogás, uma das maiores preocupações que as companhias de saneamento possuem é quanto ao cheiro emitido ao longo do processo de tratamento do efluente. Não é em apenas uma etapa que há liberação de gases odoríferos no sistema. O Quadro 2 apresenta alguns pontos de liberação desses gases, a origem e a intensidade em que ocorrem.

Presotto (2014) afirma que, de maneira geral, os odores ocorrem a partir de uma mistura complexa de gases que contenham: enxofre, como sulfeto de hidrogênio e mercaptanas; compostos nitrogenados, como amônia e aminas; fenóis; aldeídos; álcoois; e ácidos orgânicos.

A Tabela 2 traz a relação dos compostos odoríferos com seus limites de detecção – determinados por um analisador de gases – e os limites de identificação – determinados pela média referente a sensibilidade de cada pessoa. É válido ressaltar que, segundo a EPA (2000), a sensibilidade olfativa é variável dentre os indivíduos. Portanto, esses limites foram calculados a partir de um estudo médio.

Quadro 2 – Pontos de escape de gases odoríferos, sua origem e intensidade

Ponto de liberação	Origem	Intensidade
Gradeamento	Matéria orgânica que fica retida nas grades	Elevado
Caixa de Areia	Matéria orgânica retida	Elevado
Decantadores	Decomposição da matéria orgânica	Moderado
Processos biológicos com biomassa fixa	Insuficiência de oxigênio ou de cargas orgânicas elevadas	Moderado
Digestão anaeróbica	Decomposição de matéria orgânica na ausência de oxigênio	Moderado
Leitos de secagem	Misturas ineficientes ou presença de escumas	Moderado
Desidratação mecanizada	Sólidos desidratados e/ou resultado da adição de produtos químicos	Moderado
Transporte	Lodo a ser transportado	Elevado

Fonte: adaptado de Tchobanglous *et al.* (2001) e Presotto (2014).

Tabela 2 – Substâncias que compõem os gases odoríferos nas ETE e seus respectivos limites de detecção e de identificação

Composto	Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Limite de identificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Gás sulfídrico	$2,90 \times 10^{-5}$	3,00
Dióxido de enxofre	0,11	6,00
Amônia	9,93	370,00
Dimetil amina	1,73	16,00
Mercaptanas	0,11	5,50

Fonte: adaptado de EPA (2000) e Chernicharo (2007).

Os gases odoríferos, além de serem um incômodo olfativo, podem causar estresses psicológicos, insônias, perda de apetite, entre outros problemas à população que vive próxima à ETE. Seria ideal que essas estações fossem construídas em um terreno distante da área urbana de uma cidade. Porém, às vezes, não há essa possibilidade, por não haver área útil disponível (SILVA, 2007).

Para Silva (2007), outro cenário possível é que, com a expansão da cidade, a área urbana pode acabar se aproximando das ETE e o problema persistirá. Em consequência dessa proximidade, as reclamações em relação ao mal cheiro, por parte da população, são constantes. Muitas vezes, os moradores tendem a se mudar, o terreno fica desvalorizado e a região economicamente estagnada.

Para Jeon *et al.* (2009), devido à diversidade de gases odoríferos liberados em diferentes focos dentre os processos realizados pela ETE, a tarefa de identificar e analisar todos os componentes desses gases torna-se bastante complexa e inviável. Dessa forma, é feito um direcionamento para a identificação de algum gás específico.



Lupatini *et al.* (2007) afirmam que o sulfeto de hidrogênio é comumente tratado como gás indicador da presença de gases odoríferos em ETE, especialmente as que utilizam tratamentos anaeróbicos em seu sistema. Isso ocorre por esse gás apresentar odor característico (“ovo podre”) e por ser detectável a baixas concentrações pelo olfato humano (0,0005 a 5 ppm). Frente a essas afirmações e a outros fatores que serão mencionados a seguir, esse gás terá enfoque neste trabalho.

### 3.1.2 Gás sulfídrico ( $H_2S$ )

Sabe-se que o sulfeto de hidrogênio apresenta grau de toxicidade relativo, pois depende diretamente do tempo de exposição e da concentração em que se encontra no meio. Ele reage com os metais presentes no organismo e originam sulfetos metálicos que são responsáveis pela perda na sensibilidade olfativa. Nesse caso, em baixas concentrações, pode-se ocorrer uma perda na eficiência desse sentido. Já em concentrações mais elevadas, pode atuar no sistema respiratório, levando o ser a óbito. Porém, ainda não se sabe ao certo quais são os efeitos cumulativos no organismo humano (MAINIER e VIOLA, 2005; MERCADO, 2010; PRESOTTO, 2014).

A EPA (2003) afirma que a toxicidade é indicada após a inalação ou contato direto com a pele e/ou olhos, apresentando sintomas agudos ou crônicos. Para o efeito agudo, considerou-se que grande parte dos casos ocorrem devido às exposições acidentais em altas concentrações; já para o efeito crônico, cogitou-se a dependência de se expor a baixas concentrações por um longo período. Essa concentração limite também é variável de acordo com o organismo e, por isso, torna-se muito difícil de ser determinada. A Tabela 3 apresenta a correlação entre a concentração, tempo de exposição e efeitos que o gás sulfídrico pode causar ao organismo humano.

Como dito anteriormente, há muita subjetividade quando se trata da percepção e análise da presença de gás sulfídrico. Devido a isso e à falta de relação dose-efeito, a criação de normas estabelecendo limites de tolerância tornam-se inviáveis. Portanto, foram criadas normas que visam a preservação dos trabalhadores e da população exposta a tal insalubridade. No Brasil, foi estabelecida a Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho Nº 15, observada no Quadro 3.

Tabela 3 – Correlação entre concentração, tempo de exposição e efeitos do H<sub>2</sub>S

Concentração H <sub>2</sub> S (ppm)	Tempo de exposição	Efeitos no organismo humano
0,0005 – 5,0	1 min	Detecção de odor característico
10 – 40	6 – 8h	Irritação nos olhos, dor de cabeça e náusea
40 – 100	0,5 – 1 h	Conjuntivite, dificuldade respiratória
100 – 200	2 – 15 min	Perda da sensibilidade olfativa
200 – 350	2 – 15 min	Edema pulmonar
350 – 500	2 – 15 min	Inconsciência e convulsão
500 – 700	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1000	0 – 2 min	Perda da consciência rápida
1000 – 20000	0 – 2 min	Colapso respiratório, paralisia e morte

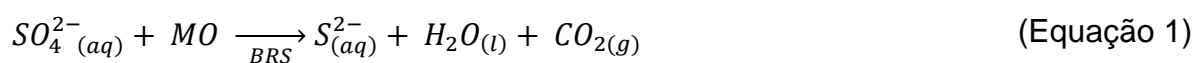
Fonte: adaptado de Antunes e Mano (2004); Lupatini *et al.* (2007); Presotto (2014).

Quadro 3 – Concentrações limites de H<sub>2</sub>S referentes a diferentes localidades

Local	Limite
Brasil	Exposição de 8 ppm para uma carga horária semanal de 48 h
França	Exposição média de 5 ppm durante 8 h dia <sup>-1</sup>
Alemanha	Exposição média de 8 ppm durante 8 h dia <sup>-1</sup>
EUA	Limite de 15 ppm por períodos curtos; 10 ppm para longos; e máxima de 50 ppm
Coréia	Limite de 8 ppm por 8 h; 30 ppm por 30 min; e máxima de 50 ppm

Fonte: adaptado de Faroon (2012); Glória (2009).

Segundo Mainier e Viola (2005) assim como Sampaio (2015), o sulfeto de hidrogênio é formado no processo de degradação da matéria orgânica (MO) com presença de íons sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que ocorre na etapa de anaerobiose da ETE por meio do seguinte sistema: bactérias redutoras de sulfato (BRS), na ausência de oxigênio, reduzem o íon sulfato para íon sulfeto (S<sup>2-</sup>); em seguida, o S<sup>2-</sup> estabelece um equilíbrio reacional com o íon hidrogênio (H<sup>+</sup>) presente no meio, formando o gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S). O processo todo ocorre segundo as reações descritas a seguir nas Equações de 1 a 3.



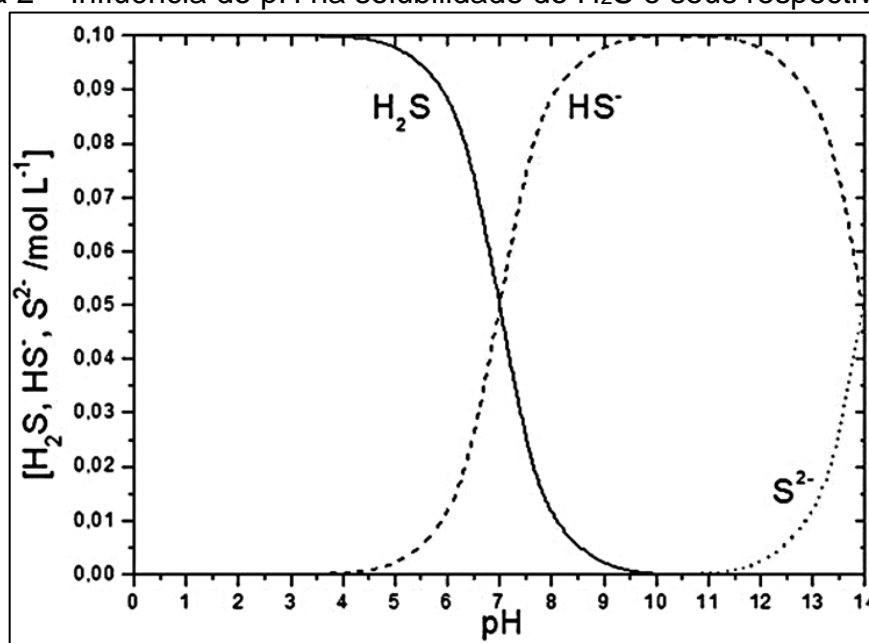
Segundo Glória (2009) e Szarblewski *et al.* (2012), a partir de uma concentração entre 30 e 250 mg L<sup>-1</sup> de sulfato encontrado em esgotos urbanos e considerando uma conversão com eficiência de 80%, é esperada a formação de aproximadamente 8 a 67 mg L<sup>-1</sup> de gás sulfídrico. A razão considerada ideal para que ocorra a total redução de íons sulfato a sulfeto é de 2:1 de sulfato e matéria orgânica, respectivamente.

Gostelow *et al.* (2001) e Sampaio (2015) afirmam que o sulfeto de hidrogênio também pode ser formado a partir da degradação de tio aminoácidos, ou seja, que possuem enxofre em sua composição – como, por exemplo, a conversão de cisteína em ácido pirúvico demonstrada pela Equação 4.



Os parâmetros que influem na solubilidade do sulfeto de hidrogênio, como o pH e a temperatura do meio, são fatores muito importantes frente à regulação de formação desse gás. Em meio ácido e a 25 °C, o H<sub>2</sub>S se mantém dissolvido e é possível observar que essa concentração é inversamente proporcional ao pH. Já em meio básico, a situação se inverte e a espécie de maior concentração é a forma ionizada e não volátil de hidrogenossulfeto (HS<sup>-</sup>). A Figura 2 ilustra o gráfico de fase do H<sub>2</sub>S e suas respectivas formas ionizadas (EPA, 1985).

Figura 2 – Influência do pH na solubilidade do H<sub>2</sub>S e seus respectivos íons



Fonte: Oliveira *et al.* (2018).

Tendo nota que o pH de águas residuárias varia em torno de 7, na Figura 2, pode-se observar que tanto a formação do H<sub>2</sub>S quanto da forma ionizada HS<sup>-</sup> são favorecidas nesse meio. Observa-se também que, para haver formação de S<sup>2-</sup>, é necessário que o pH do meio seja muito elevado. Portanto, não é comum que essa espécie seja encontrada em altas concentrações. Em reatores anaeróbicos, o sulfeto produzido permanece em parte dissolvido na parte líquida misturada ao lodo e a outra parte em forma gasosa, contaminando o biogás.

A variação de temperatura influenciará na taxa metabólica dos microrganismos ativos no sistema biológico e na solubilidade dos gases. Glória (2009) afirma que o aumento de 10 °C pode dobrar a atividade metabólica e que o contrário também ocorre na mesma proporção. Em contrapartida, a solubilidade dos gases ocorre inversamente proporcional à temperatura.

Segundo Bruno *et al.* (2007) assim como para Coppola e Papirello (2018), os compostos sulfurados, quando na presença de metais como alumínio, chumbo, cobre, ferro e zinco, podem precipitar, conseqüentemente, diminuindo a emissão de H<sub>2</sub>S gasoso. Além disso, pode ocorrer a oxidação do sulfeto de hidrogênio dissolvido formando ácido sulfúrico como demonstrado pela Equação 5. No entanto, a formação de ácido é considerada indesejável devido à sua reação destrutiva com as estruturas e tubulações da própria estação.



Para Szarblewski *et al.* (2012), a formação e a emissão do sulfeto de hidrogênio podem ser controladas mediante métodos físicos, químicos, biológicos e pela combinação desses. A metodologia bioquímica é a mais estudada atualmente enquanto os métodos físicos e físico-químicos são os mais aplicados.

Devido às variáveis envolvidas nos processos que visam à redução da formação do sulfato de hidrogênio, como o pH, a temperatura e a concentração, esse método pode não ser a melhor saída. Por isso, o desenvolvimento de processos que visam à remoção do gás após formado tem sido foco de pesquisas.

Segundo Antunes e Mano (2004) assim como para Sampaio (2015), as técnicas mais comumente empregadas para o tratamento de gases odoríferos formados em ETE são:

- adsorção gás-líquido (ou lavagem química) – um líquido com ou sem aditivos químicos entra em contato com o ar poluído e o sulfeto de hidrogênio é transferido da fase gasosa para a fase líquida;
- adsorção gás-sólido – o sulfeto de hidrogênio é adsorvido por um material sólido como o caso da adsorção em carvão ativado, ou seja, ocorre transferência do composto odorífero da fase gasosa para a fase sólida;
- tratamento biológico – microrganismos são responsáveis pela decomposição do sulfeto de hidrogênio (como os biofiltros simples ou umidificados); e
- tratamento térmico – processos de combustão e oxidação a elevadas temperaturas destroem o sulfeto de hidrogênio.

Neste trabalho, a técnica de adsorção gás-sólido será empregada visando à remoção de gás sulfídrico e ao desenvolvimento do sólido carbonoso, que servirá como adsorvente do sistema. Para isso, o lodo residual da Estação de Tratamento de Água será utilizado como material precursor, pretendendo, assim, aproveitar a alta produção de lodo residual e fechar um ciclo dentro do próprio sistema de saneamento, reduzindo custos em metragem de aterros sanitários para deposição desse resíduo e investindo em colunas adsorptivas seletivas para descontaminação do biogás gerado na ETE.

### 3.2 Lodo Residual da Estação de Tratamento de Água

A finalidade de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) é transformar a água que se encontra inadequada para o consumo humano em um produto que esteja em acordo com o padrão de potabilidade estipulado, no Brasil, pela Portaria Federal 1469/2000 (FERREIRA FILHO e SOBRINHO, 1998; ACHON e CORDEIRO, 2015).

Processos de coagulação, floculação, decantação e filtração são empregados no sistema de tratamento das ETA e, juntamente com a adição de componentes químicos, são responsáveis pela separação da água potável do lodo residual, também conhecido por LETA (TSUTIYA e HIRATA, 2001; LEONEL *et al.*, 2018).

Ketchum e Higgins (1980) assim como Leonel *et al.* (2018), afirmam que o LETA é constituído basicamente por hidróxidos metálicos hidratados e por uma mistura heterogênea de materiais orgânicos e inorgânicos. Isso é devido aos processos de coagulação, em que parte do material será desestabilizado eletricamente, e de floculação, que promoverá o contato entre os coágulos por meio do uso de um gradiente de velocidade adequado.

Andreoli (2001) também afirma que o lodo derivado de ETA é um material gelatinoso que, quando utilizado sulfatos metálicos no processo de purificação, é composto por: hidróxidos do mesmo metal; partículas inorgânicas como argila; microrganismos, incluindo plâncton; e outros materiais orgânicos. Além disso, Moreira *et al.* (2009) afirmam que o pH desse lodo varia de 5 a 7 e é insolúvel na faixa natural do pH da água.

Ainda a respeito das características do LETA, Silva e Isaac (2002) consideram-no um fluido não-newtoniano, volumoso e tixotrópico, ou seja, mantém o estado gel quando em repouso e líquido quando agitado.

Sulzer (2017) estima que apenas uma ETA, com vazão de  $\sim 500 \text{ L s}^{-1}$ , produza cerca de  $300 \text{ t} \cdot \text{dia}^{-1}$  de LETA, equivalente a  $90 \text{ t} \cdot \text{dia}^{-1}$  de lodo seco. Achon e Cordeiro (2015) afirmam que aproximadamente 86% do lodo residual gerado é despejado diretamente em cursos d'água, sem qualquer tratamento. Di Bernardo *et al.* (2002) reiteram que essa prática contribui para o consumo desenfreado de oxigênio dissolvido no corpo receptor, levando a condições anaeróbicas e, conseqüentemente, a produção de odores desagradáveis, crescimento excessivo de algas, mortandade de peixes, entre outros desequilíbrios ecológicos.

Além disso, Sulzer (2017) afirma que os custos relativos à secagem e ao transporte do LETA podem corresponder a 90% dos gastos anuais da empresa responsável pela estação de tratamento.

A Lei 12.305/2010, que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS –, define resíduos e rejeitos como sendo passíveis de serem reutilizados e reciclados, dispõe diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos e, também, identifica as responsabilidades dos geradores de resíduos e do poder público. O LETA se enquadra como resíduo sólido e precisa ser gerenciado de forma a garantir as premissas da PNRS (Lei 12.305/2010).

Dada a crescente preocupação com os prejuízos que a disposição inadequada de LETA tem adquirido, algumas práticas vêm sendo adotadas, dentre elas: a utilização como insumo agrícola de vegetação com, no mínimo, quatro metros de altura; a recuperação de áreas degradadas; a disposição em aterros sanitários; reciclagem na construção civil; e o reuso como coagulante de ETE (HOPPEN *et al.*, 2005; SULZER, 2017).

Para Moreira *et al.* (2009), o lodo proveniente de ETA possui características mais similares aos solos do que o lodo derivado de ETE, isto é, no LETA o nitrogênio e a matéria orgânica são, geralmente, mais estáveis e menos reativos. Por essa razão, acredita-se que o lodo proveniente do tratamento de água seja mais característico de um material precursor para a produção de adsorventes carbonáceos.

Araujo (2016) obteve sucesso em sua pesquisa que visava à remoção de fluoretos em amostras de água utilizando LETA como adsorvente e Silva (2018) avaliou positivamente a eficiência de blendas de biocarvão, produzidas a partir de LETA e poda de árvores, na adsorção de soluções de azul de metileno.

O lodo residual, utilizado para o desenvolvimento dos adsorventes que deram base para a formulação deste trabalho, foi fornecido pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (Caesb), que é o órgão responsável pelas atividades de saneamento básico do Distrito Federal, desde 1969. E, por isso, terá um breve enfoque a seguir.

### 3.2.1 Caesb

A Caesb – Companhia de Água de Esgoto de Brasília – como fora denominada em 1969, teve seu nome atualizado por meio da Lei nº 2.416 de 1999 e passou a ser

denominada Companhia de Saneamento do DF. Nessa data, havia ampliado seu mercado a âmbito nacional. Em 2005, a Lei nº 3.559 mudou, novamente, a denominação da empresa para como é conhecida até hoje – Companhia de Saneamento Ambiental do DF –, agora, ampliando sua área de atuação para fora do país (CAESB, 2018).

Contando com dez Estações de Tratamento de Água no DF e entorno, a Caesb realiza quatro tipos de tratamentos em suas unidades: convencional compacta; flotação com filtração direta; convencional pressurizada; e filtração direta, sendo a convencional compacta a mais utilizada (CAESB, 2018).

A Caesb utiliza o sulfato de alumínio –  $Al_2(SO_4)_3$  – como coagulante do processo de tratamento de água. Segundo Moreira *et al.* (2009), o LETA produzido pela ETA/RD, a estação do Rio Descoberto, possui concentrações elevadas de alumínio, ferro e silício. Devido às estações atuarem numa mesma linha de tratamento, acredita-se que os LETA das demais unidades sejam semelhantes.

Em 2001, Richter realizou um estudo a respeito de LETA produzidos a partir do processo de coagulação por sulfato de alumínio. Observou-se que os lodos apresentavam uma pequena proporção de biodegradabilidade (razão DBO/DQO) e sua principal composição está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Características típicas do LETA de sulfato de alumínio

Sólidos totais (%)	$Al_2O_3 \cdot 5H_2O$ (%)	Inorgânicos (%)	Matéria orgânica (%)	pH	DBO ( $mg L^{-1}$ )	DQO ( $mg L^{-1}$ )
0,1 – 4,0	15 - 40	35 - 70	15 - 25	6 - 8	30 - 300	30 – 5.000

Fonte: Richter (2001).

Laguna *et al.* (2003) realizaram estudos com LETA situados em diferentes cidades de São Paulo, analisando o pH, a condutividade, a dureza, a turbidez, a DBO e DQO, sólidos e metais, sendo o alumínio e o ferro os mais abundantes.

Tartari *et al.* (2011) caracterizaram o LETA da estação Tamanduá, localizada em Foz do Iguaçu. Os resultados obtidos apresentaram formação majoritária no lodo de  $Al_2O_3$  (32%),  $Fe_2O_3$  (19%) e  $SiO_2$  (24%), corroborando com as demais pesquisas.

Considerando que ambas as ETA citadas apresentam o mesmo processo de tratamento de água que a CAESB/RD, surgiu a ideia de explorar o potencial dos metais mais abundantes como elemento de superfície nos adsorventes produzidos a partir desse LETA.



### 3.3 Adsorção de Gases

A adsorção é um fenômeno que ocorre tipicamente em estruturas sólidas que possuem átomos de superfície deslocados e cujo número de coordenação será inferior em relação às partículas internas desse material. Dessa forma, ocorre uma quebra de simetria de translação na interface do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A energia superficial forma ligações com o adsorvato que podem ser fortes ou fracas, por exemplo: se o adsorvente for um sólido iônico e o adsorvato polarizável, a ligação será forte, será denominada quimissorção ou adsorção química e terá, necessariamente, uma única camada adsorvida; caso a ligação seja fraca, como as forças de Van de Waals, o fenômeno terá denominação de fisissorção ou adsorção física e poderão ser formadas mais de uma camada molecular sobrepostas (FOUST, 1982; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Adamson e Gast (1997) e Nascimento *et al.* (2014), a fisissorção decorrerá de maneira uniforme na superfície do sólido; já na quimissorção, ocorrerá apenas a adsorção localizada, isto é, o processo acontecerá somente onde há sítios ativos na superfície do adsorvente, tornando-se um fenômeno altamente específico. O Quadro 4 denota as principais características que distinguem as adsorções química e física.

Quadro 4 – Características principais das adsorções física e química

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específico	Altamente específico
Mono ou multicamadas	Apenas monocamada
Não ocorre dissociação da espécie adsorvida	Pode ocorrer dissociação da espécie adsorvida
Apenas significativa em temperaturas relativamente baixas	Pode ocorrer dentro de uma grande faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível	Relativamente lenta, ativada e irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Pode haver transferência de elétrons, formando ligação covalente entre adsorvente-adsorvato, ou não, em caso de ligações iônicas

Fonte: adaptado de Nascimento (2014).

Para Gomide (1988), a adsorção física de um gás se assemelha à sua condensação, porém, diferindo por ocorrer também quando a pressão parcial do

soluto é inferior à sua pressão de vapor e pela energia liberada ser superior à de condensação, comparável à entalpia de sublimação do adsorvato. Além disso, afirma que a adsorção química resulta de interações muito mais intensas, evidenciadas pelo alto valor energético envolvido, sendo assim, uma operação mais lenta. Dessa forma, supõe-se que esse processo seja resultado de interações entre átomos e moléculas, provocando estiramento molecular na superfície do adsorvente.

Ademais, Gomide (1988) afirma que um fluido pode ser adsorvido fisicamente por um determinado sólido quando em baixas temperaturas e, também pode ocorrer quimissorção no mesmo adsorvente quando em temperaturas mais elevadas. Ou seja, é possível acontecer ambos os processos de adsorção quando o sistema for exposto a temperaturas intermediárias.

Bansal e Goyal (2005), assim como Bonatto (2013), afirmam que o processo de adsorção depende de alguns fatores: a origem do adsorvente, do adsorvato e do solvente; a temperatura e o pH do sistema; as características do adsorvente tais como a área superficial, o tamanho dos poros, os grupos funcionais de superfície e a hidrofobicidade; e as características do adsorvato como a polaridade, o tamanho molecular, a solubilidade e a acidez/basicidade.

O ponto de equilíbrio, ou seja, quando a concentração de soluto se torna constante, determinará o fim do processo de adsorção, que começa assim que o adsorvato entra em contato com o adsorvente. Essa interação adsorvente-adsorvato é estudada a partir da cinética que ocorre no processo de adsorção (TOLEDO, 2005; BONATTO, 2013).

Para Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção é determinada pela transferência de massa do adsorvato para o adsorvente e ocorre em três etapas: interação do adsorvato com a superfície porosa do adsorvente; migração do fluido da superfície dos poros para suas cavidades mais internas; e difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície dos poros. Dessa forma, é possível expressá-la a partir da taxa de remoção do adsorvato da fase fluida em função do tempo.

Além disso, Nascimento *et al.* (2014) afirmam que o processo de adsorção está diretamente relacionado à concentração de adsorvato no sistema fluido, isto é, quanto maior a disponibilidade de adsorvato, maior será a velocidade de difusão desses para a superfície do adsorvente.

A razão entre o volume de soluto adsorvido e a concentração – ou pressão parcial para adsorção de gases – a uma dada temperatura, é denominada isoterma

de adsorção. A partir de uma isoterma de adsorção, é possível inferir algumas informações: como o adsorvente se comportará frente à adsorção do soluto; estimar a capacidade máxima adsortiva do adsorvente; e determinar se o adsorvente será viável para a adsorção do adsorvato em questão (AKSU, 2001; BANSAL e GOYAL, 2005).

As isotermas de adsorção específicas para gases são semelhantes à curva de solubilidade do gás em um líquido. Além disso, a quantidade adsorvida aumentará com o aumento da pressão no interior da coluna e com a diminuição da temperatura. No entanto, o aumento da temperatura poderá favorecer a adsorção química. Sendo assim, estima-se que o uso de temperaturas intermediárias sejam mais indicadas (GOMIDE, 1988; NASCIMENTO, 2014).

A equação de Freundlich é utilizada para determinar uma isoterma de adsorção empírica de um sistema não ideal em superfícies heterogêneas e, também, para sistemas de multicamadas, isto é, normalmente é empregada para processos de adsorção física (TREYBAL, 1980; BANSAL E GOYAL, 2005).

Já a equação de Langmuir é adotada para definir uma isoterma de equilíbrio teórica a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície ( $q_e$ ) com a concentração do soluto na solução ou, em caso de gases, com sua pressão parcial de equilíbrio ( $P^*$ ). Esse modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula, ou seja, é normalmente empregado em processos de adsorção química.

Para misturas gasosas, quando um componente é adsorvido em quantidades apreciáveis, a relação de equilíbrio entre ele e o adsorvente não é afetada pela presença dos demais componentes, mas, convém frisar que  $P^*$  será a pressão parcial desse componente na mistura (GOMIDE, 1988; KUMAR e SIVANESAN, 2006).

Kumar e Sivanesan (2006) afirmam que quando há alta disponibilidade de soluto, a isoterma que prediz a capacidade de adsorção em monocamada, para gases, é representada pela Equação 6.

$$q_e = \frac{q_m K_L P^*}{1 + K_L P^*} \quad (\text{Equação 6})$$

Nessa equação,  $q_m$  é a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa e  $K_L$  é o parâmetro relacionado com a entalpia de adsorção ( $\Delta H_a$ ) que pode ser calculado através da equação de Arrhenius, determinada pela Equação 7.

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

O parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) é o fator de separação adimensional que expressa as características principais de uma isoterma de Langmuir. Esse pode ser calculado como descrito na Equação 8 e seu resultado indica o tipo de isoterma que será formada, como descrito no Quadro 5.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L P^*} \quad (\text{Equação 8})$$

Quadro 5 – Classificação das isotermas de acordo com o parâmetro de equilíbrio

$R_L$	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável

Fonte: adaptado de Bansal e goyal (2005).

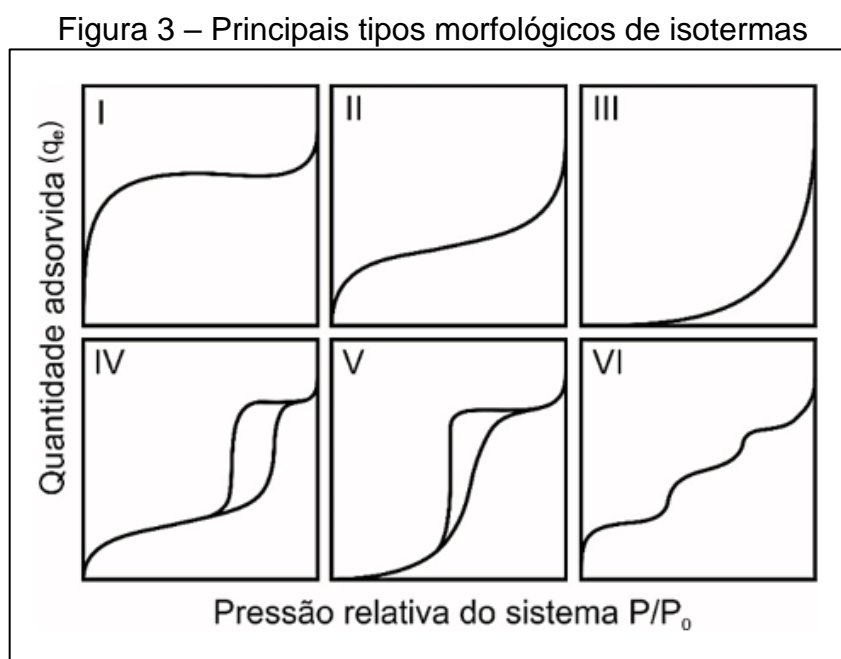
A relação empírica proposta por Radke e Prausnitz (1972) foi baseada no modelo de Langmuir e apresenta a introdução de um novo termo ( $b$ ) à isoterma original, como se pode observar na Equação 9. Nesta,  $b$  representa um parâmetro característico para cada sistema de adsorção.

$$q_e = \frac{q_m K_L P^*}{1 + K_L P^{*b}} \quad (\text{Equação 9})$$

Gomide (1988) afirma, ainda, que em pressões superiores à pressão de vapor ( $P_o$ ) do soluto, a uma dada temperatura, não haverá adsorvato presente no sistema. Assim, concentrações acima desse valor indicarão liquefação e não necessariamente adsorção do gás. Além disso, informa que dependendo do comportamento prático do

gás no sistema de adsorção, poderá ser necessário correlacionar a pressão relativa do soluto, calculada pela razão entre as pressões parcial e de vapor, ao invés da  $P^*$ .

Bansal e Goyal (2005) assim como Pereira (2010), afirmam que o formato das isotermas está diretamente relacionado com a porosidade do sólido adsorvente e possui seis principais tipos de classificação, definidas pela *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC (1994)*. A Figura 3 ilustra os principais tipos morfológicos de isotermas.

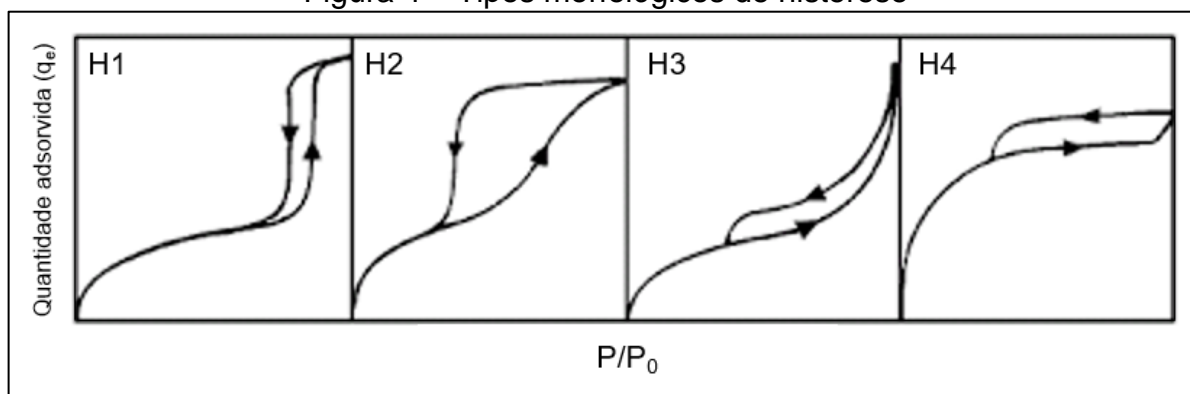


Fonte: Pereira (2010).

Isotermas de tipo I são características de adsorventes microporosos (diâmetro  $< 20 \text{ \AA}$ ) e normalmente ocorrem a baixas pressões; as de tipo II ilustra o comportamento da adsorção em sólidos macroporosos (diâmetro  $> 500 \text{ \AA}$ ) ou que não apresentaram formação de poros; as de tipo III e V são típicas de sistemas em que as moléculas do adsorvato apresentaram maior interação entre si do que com o material adsorvente; as de tipo IV representam a adsorção em sólidos majoritariamente mesoporosos ( $20 \text{ \AA} < \text{diâmetro} < 500 \text{ \AA}$ ); Já as de tipo VI são formadas quando há adsorção gasosa, porém o sólido não possui poros e sua superfície é quase uniforme (HOSTERT, 2013).

Além dos tipos de isotermas, a IUPAC determinou a classificação quanto aos tipos de histereses existentes nas isotermas de tipo IV e V, ilustradas na Figura 4.

Figura 4 – Tipos morfológicos de histerese



Fonte: modificado de Hostert (2013).

Segundo Hostert (2013), histerese do tipo H1 é caracterizada pelas curvas de adsorção/dessorção serem quase verticais e paralelas e, normalmente, está associada à sólidos com poros de tamanhos uniformes e de forma cilíndrica; tipo H2 ocorre quando a curva de dessorção é vertical, mas a adsorção apresenta inclinação – característica da presença majoritária de poros com gargalo estreito e corpo largo (forma de tinteiro); tipo H3 apresenta as curvas de adsorção/dessorção inclinadas e assintóticas à pressão relativa igual a 1 – está associada a poros em formato de fendas, em sua maioria; tipo H4 caracteriza-se pelas curvas de adsorção/dessorção apresentarem patamares horizontais paralelos à abscissa – está associada à expansão de estruturas porosas pouco rígidas, à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou à uma adsorção química irreversível.

A teoria de Langmuir afirma que, no equilíbrio, a velocidade de adsorção deverá ser igual à de dessorção. Assim, considerando uma molécula adsorvida fisicamente na superfície e que todas as forças de interação intramoleculares serão as mesmas nos processos de adsorção e dessorção, as trajetórias das moléculas serão sempre iguais. No entanto, poucos sistemas se comportam de tal maneira e obedecem a esse balanço (MURANAKA, 2010).

Segundo Muranaka (2010), se o estado do adsorvato for diferente nos processos de adsorção e dessorção, as forças intramoleculares serão diferentes e o sistema não ocorrerá como o previsto, podendo causar interpretações errôneas sobre o comportamento adsorptivo.

Considerado uma extensão à teoria de Langmuir, o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), também conhecido por Teoria de Adsorção Multimolecular, tem como objetivo descrever a adsorção física de moléculas gasosas

em uma superfície sólida. Isso ocorre por meio da elaboração de uma isoterma realizada por processo de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelo material adsorvente, servindo de base para a medição da área superficial específica do material e o diâmetro médio de seus poros (PENA, 2008).

A área superficial de adsorventes carbonáceos que passaram por processo de ativação se dá pela Equação 10, a qual foi desenvolvida considerando um modelo de adsorção em multicamadas, isto é, adsorção física (Oliveira, 2017).

$$\frac{P}{P_0} \frac{n}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1) P}{n_m C P_0} \quad (\text{Equação 10})$$

Nessa equação,  $n$  é o número de mols de moléculas de N<sub>2</sub> adsorvidas;  $n_m$  representa o número de mols de moléculas necessárias para recobrir a superfície do adsorvente com apenas uma camada;  $C$  é uma constante dependente da energia de interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Por meio da construção gráfica de  $P/P_0[n(P_0 - P)]$  versus  $P/P_0$  obtém-se a equação da reta, em que os coeficientes angular e linear permitem a determinação de  $n_m$  e, assim, determina-se a área superficial ( $A_{BET}$ ) do adsorvente (Equação 11).

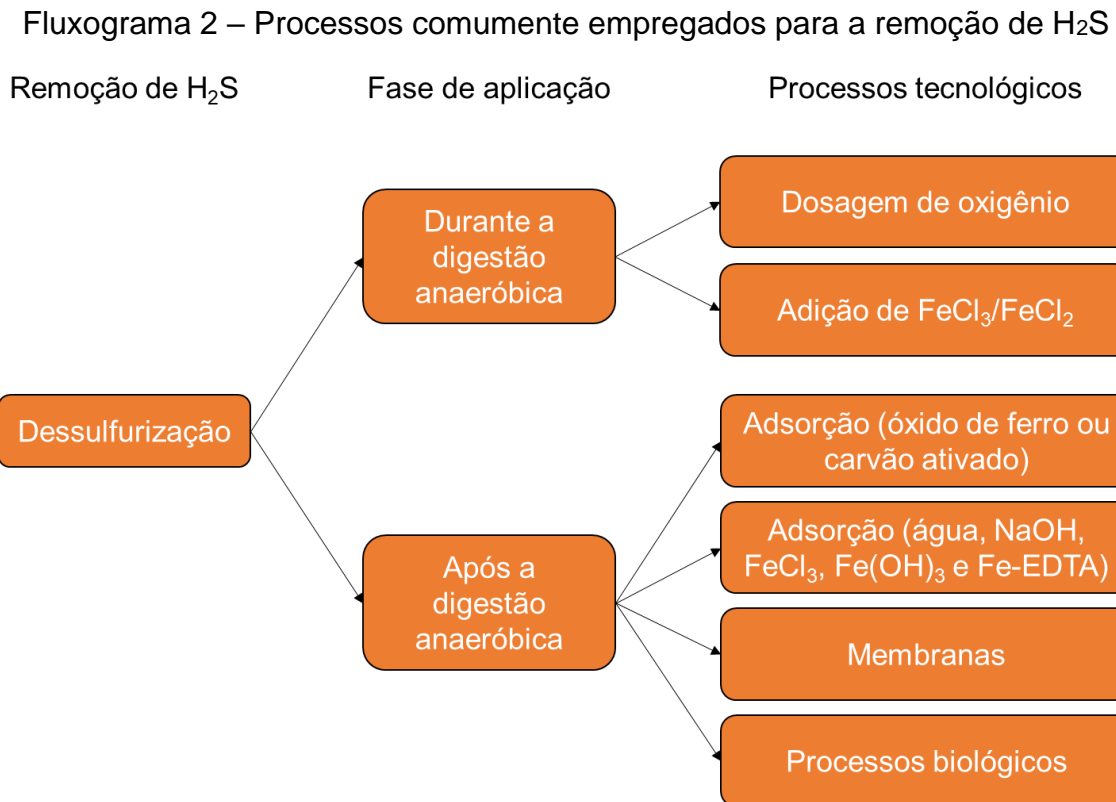
$$A_{BET} \left( \frac{m^2}{g} \right) = n_m \left( \frac{mol}{g} \right) 6,023 \cdot 10^{23} \left( \frac{moléculas}{mol} \right) 0,162 \left( \frac{nm^2}{moléculas} \right) 10^{-18} \left( \frac{m^2}{nm^2} \right) \quad (\text{Equação 11})$$

A equação é aplicada considerando os valores de pressões relativas entre 0,05 e 0,2: para pressões muito baixas, podem ocorrer problemas de equilíbrio; em pressões mais elevadas, ocorre condensação capilar nos mesoporos e, por essa razão a equação deixa de ser aplicável.

Ainda segundo Oliveira (2017), ao considerar o preenchimento de poros de tamanhos reduzidos, o modelo de adsorção em multicamadas não é condizente. Por isso, os valores calculados para a área superficial são muitas vezes irreais. Dessa forma, a  $A_{BET}$  deverá ser considerada como um padrão de comparação entre diferentes amostras. Além disso, também afirma que embora a presença de histerese esteja diretamente relacionada com a presença de mesoporos no adsorvente, sua ausência não significa que haja apenas microporos, isto é, isotermas classificadas como tipo I, não ilustram os possíveis mesoporos existentes.

### 3.4 Adsorção Específica para Remoção de H<sub>2</sub>S

Silva e Mezzari (2019), estudaram diversos processos tecnológicos comumente utilizados para a dessulfurização do biogás. Eles afirmam que o processo de purificação pode alcançar eficiência de redução em concentração para menos de 0,005 ppm de H<sub>2</sub>S. O Fluxograma 2 ilustra esses processos.



Fonte: Silva e Mezzari (2019).

Observou-se, pelo Fluxograma 2, que o óxido de ferro e o carvão ativado foram considerados os mais usuais dentre os tipos de leito utilizados em colunas de adsorção. Em relação ao carvão ativado, Silva e Mezzari (2019) afirmam que eles são normalmente impregnados com ZnO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que agem como ativadores, resultando no aumento da velocidade de reação de oxidação do H<sub>2</sub>S. Por consequência, tornam-se o carvão mais eficiente como adsorvente desse gás e o processo economicamente mais atrativo, já que o carvão impregnado poderá ser recuperado após sua saturação.

Analogamente, Deublein e Steinhauser (2011) afirmaram que o processo de adsorção seletiva de H<sub>2</sub>S na superfície de um carvão ocorre sob condições específicas



em que o fluido deverá ser livre de oxigênio e o gás sulfídrico deverá apresentar média ou alta concentração. Devido à baixa eficiência desse processo, o carvão é geralmente impregnado com agentes ativantes a fim de melhorar o rendimento de remoção do adsorvato em questão.

O gás sulfídrico reage facilmente com óxidos metálicos. Assim, o processo de impregnação pode ser feito por meio da ativação do carvão com variados componentes químicos que deverão apresentar afinidade com o adsorvato em questão, como por exemplo: óxido de ferro; carbonato de potássio; óxido de alumínio; óxido de zinco; entre outros. Prauchner *et al.* (2016) afirmam que ativação química com agentes desidratantes formam materiais mais resistentes ao processo de adsorção gasosa.

Ademais, Bonatto (2013) realizou o estudo da adsorção de H<sub>2</sub>S comparando duas marcas de carvão ativado comercial e observou que a granulometria das partículas é um fator de grande influência na eficiência adsorvativa de gases. Considerando partículas menores mais eficientes, devido ao fato de aumentarem o tempo de retenção do gás dentro do leito.

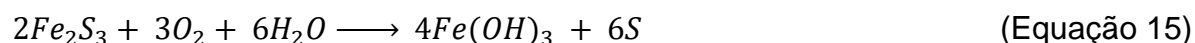
#### 3.4.1 Ativação com óxido de ferro

Kohl e Nielsen (1997) afirmam que o uso do óxido de ferro é um dos métodos mais antigos para a remoção de gases sulfurados de processos industriais. Abatzoglou e Boivin (2009) assim como Silva e Mezzari (2019), explicam que a remoção de H<sub>2</sub>S pode ser feita por meio da adsorção, em que os adsorventes devem conter óxidos ou hidróxidos de ferro, como por exemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub> respectivamente. A reação formará sulfeto de ferro III (Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) e água, como demonstrado pelas Equações 12 e 13.



Segundo Deublein e Steinhauser (2011), o gás sulfídrico deverá fluir perpendicularmente pela coluna, onde os adsorventes que contêm óxidos e/ou hidróxidos de ferro são empilhados em camadas. Dessa forma, haverá um aumento

na eficiência de remoção de adsorvato do meio. Afirmam, ainda, que ao oxidar as colunas saturadas com  $Fe_2S_3$ , é possível não só recuperar as colunas de adsorção como o enxofre em sua forma elementar também, segundo as Equação 14 e 15.



Uma observação importante feita por Muche e Zimmermann (1985) é que a regeneração das colunas adotando adsorventes impregnados com ferro não poderá ser feita indefinidamente, tendo em vista que a formação de enxofre elementar faz com que os poros do adsorvente fiquem entupidos com o passar do tempo.

Mercado (2010) desenvolveu uma coluna piloto para dessulfurização do biogás proveniente de um reator UASB em ETE. No experimento, foi utilizado como adsorvente um material granular, não comercial, contendo 84,17% de  $Fe_2O_3$ . Ele testou as eficiências de remoção do  $H_2S$  para três tipos de granulometria diferentes, sendo que o material mais fino foi o que apresentou a melhor capacidade de remoção de  $H_2S$ , com eficiência de 88,3%.

Wiertel *et al.* (2011) afirmam que óxidos de ferro nanoestruturados têm encontrado diferentes interesses recentemente. Isso é devido a suas propriedades físicas, óticas, magnéticas e catalíticas. Nanopartículas de óxido de ferro são relativamente baratas e não tóxicas, além de possuírem muitas aplicações de alta tecnologia, tais como contrastes para ressonância magnética, agente carreador genético e agentes catalíticos.

No entanto, Silva e Mezzari (2019) apontam a acumulação de sulfeto de ferro como uma grande desvantagem do uso de óxidos desse metal como agentes ativadores. Isso porque, na presença de ar, reage exotermicamente causando ignição instantânea e risco de explosão. Por essa razão, outros agentes ativadores também serão abordados.

Em analogia às reações que ocorrem com o  $Fe_2O_3$  e o  $H_2S$ , o óxido de alumínio pode ser considerado bastante promissor como ativador catalítico de adsorventes desenvolvidos para remover gás sulfídrico. Ademais, o sulfeto de alumínio não apresenta risco de explosão, exceto quando em contato com água – produzindo  $H_2$  gasoso –, carecendo ser trabalhado em colunas hermeticamente fechadas. Além

disso, o  $\text{Al}_2\text{S}_3$  é normalmente utilizado como supercapacitores, pois melhoram a superfície específica e a condutividade elétrica.

#### 3.4.2 Ativação com óxido de zinco

Kohl e Nielsen (1997) assim como Silva e Mezzari (2019), em concordância às pesquisas desenvolvidas com o uso do ferro em colunas adsorptivas de  $\text{H}_2\text{S}$ , afirmam que os adsorventes impregnados com óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são comumente utilizados para a remoção de gás sulfídrico. A reação que ocorre com o  $\text{H}_2\text{S}$  se assemelha à reação com o ferro, como pode ser observada na Equação 16.



Sánchez-Hervás *et al.* (2005) realizaram experimentos utilizando adsorvente comercial que continha 50%, em massa, de  $\text{ZnO}$  e 10% de óxido de níquel. Os testes demonstraram que, à vazão, pressão e concentração inicial de  $\text{H}_2\text{S}$  constantes, a eficiência de remoção de gás sulfídrico foi de 10.000 ppmv para aproximadamente zero. O experimento demonstrou, também, que o tempo de residência do gás tem um forte efeito sobre a eficiência do processo de adsorção.

Além disso, Silva e Mezzari (2019) afirmam que, diferentemente do que ocorre com o sulfeto de ferro, o  $\text{ZnS}$  não possui propriedade explosivas quando em contato com o ar. O sulfeto de zinco pode ser utilizado em tintas fosforescentes devido a sua propriedade fotoluminescente, em telas de raio X e em tubos de raios catódicos, tornando-se bastante interessante economicamente.

#### 3.4.3 Ativação com demais agentes ativantes

Sitthikhankaew *et al.* (2011) conduziram um estudo comparativo de adsorção de sulfeto de hidrogênio utilizando carvão ativado comercial impregnado com hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e iodeto de potássio ( $\text{KI}$ ).

As reações que ocorrem no processo de adsorção são exotérmicas e, portanto, o aumento da temperatura reflete na diminuição da capacidade de adsorção do

adsorvente na coluna. As reações que ocorrem entre os agentes ativantes utilizados e o gás sulfídrico encontram-se descritas pelas Equações 17 a 20.



Observou-se que os testes de adsorção do sulfeto de hidrogênio à temperatura de 30 °C apresentaram capacidade de adsorção menor em carvões impregnados com compostos alcalinos. Já nos ensaios em que a temperatura variou de 30 °C a 550 °C, os adsorventes alcalinos apresentaram um aumento na capacidade de adsorção. Isso significa que adsorventes ativados com compostos alcalinos apresentam maior eficiência em temperaturas mais elevadas, pois a energia necessária para ocorrer a reação como H<sub>2</sub>S será maior, já que o oxigênio disponível estará conjugado (SITTHIKHANKAEW *et al.*, 2011).

O uso de sais de potássio e de sódio como ativadores demonstraram eficiências semelhantes no processo de adsorção de H<sub>2</sub>S. Isso pode ser explicado quimicamente, pois ambos possuem raio atômico próximo, mesmo número de elétrons de valência e número de oxidação.

Diante dessas informações, os componentes escolhidos como agentes ativadores no processo de ativação química por impregnação dos adsorventes produzidos nesta pesquisa foram: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3.5 Outros Materiais Precursores para Remoção de H<sub>2</sub>S

Otero *et al.* (2003) afirmam que o carvão é um material de alto teor carbonáceo e possui excelente capacidade adsorptiva. Por essa razão, é considerado muito útil na separação de misturas e purificação de fluidos em sistemas de adsorção. Em concordância, Ju *et al.* (2006) afirmam que o carvão ativado é considerado o mais utilizado no mercado, principalmente em aplicações de grande escala.

O processo de adsorção com carvão ativado é bastante difundido quando se trata da remoção de poluentes orgânicos em fluidos, como por exemplo, o gás sulfídrico em biogás. A quantidade de publicações científicas embasadas no estudo da remoção de H<sub>2</sub>S é bastante relevante, porém, em suma, utilizam carvão comercial e trabalham considerando a estrutura física do material adsorvente e não relevando a influência da química de superfície, a qual Órfão *et al.* (2006) consideram ser uma ótima saída para remoções seletivas.

De maneira geral, produtos derivados de biomassa têm sido utilizados como adsorventes de baixo custo, dos quais podem ser citados o uso: da semente de girassol (SUN e XINGJING, 1997); da polpa de maçã e da palha de trigo (ROBINSON *et al.*, 2002); do tronco de eucalipto (MORAIS *et al.*, 1999); e turfas nativas (ALMEIDA *et al.*, 2004). No entanto, a presença de cargas negativas derivadas da celulose, presente em materiais agrícolas, reduz a eficiência na retenção de H<sub>2</sub>S.

Kargi e Cikla (2006) afirmam que as pesquisas voltadas ao desenvolvimento de um adsorvente específico para a remoção de sulfeto de hidrogênio estão centradas no uso de matérias-primas que contenham metais em sua estrutura, tais como lodos de ETE e ETA, assim como biomassa residual de bioprocessos.

Segundo Netpradit *et al.* (2004), lodos de hidróxidos metálicos podem ser encontrados tanto em indústrias eletrônicas, devido à precipitação dos íons metálicos, quanto em estações de tratamento de efluente (água e esgoto), devido às substâncias floculantes utilizadas no processo de tratamento.

Yin *et al.* (2007) listaram algumas características (Quadro 6) consideradas vantajosas e desvantajosas das modificações físicas, químicas e biológica no desenvolvimento de adsorventes carbonáceos referentes à adsorção em meio líquido.

Quadro 6 – Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação usuais

Modificação	Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Características químicas	Ácido	Aumenta o grupo funcional ácido na superfície do carvão e aumenta a habilidade da ligação com o íon metálico	Podem diminuir a área de superfície BET e volume do poro; pode ter efeito adverso na captura de orgânicos; pode emitir SO <sub>2</sub> não desejável
	Básico	Aumenta a captura de compostos orgânicos	Pode diminuir a captura de íons metálicos
	Impregnação de material extra	Aumenta a capacidade de oxidação catalítica	Pode diminuir a área de superfície BET e o volume do poro
Características físicas	Calor	Aumenta a área de superfície BET e volume do poro	Diminui o oxigênio dos grupos funcionais de superfície
Características biológicas	Bioadsorção	Prolonga a vida do carvão pela rápida oxidação de orgânicos por bactérias, antes que o material possa ocupar os sítios de adsorção	A espessura de encapsulamento do biofilme do carvão pode impedir a difusão de espécies adsorptivas

Fonte: adaptado de Yin *et al.* (2007).

É válido ressaltar que, como as características não são referentes à adsorção em meio gasoso, o que foi considerado vantagem e desvantagem por Yin *et al.* (2007) não será necessariamente considerado dessa forma para os adsorventes produzidos. Na realidade, considera-se que a maioria das desvantagens listadas seriam vantagens na adsorção de um gás como o H<sub>2</sub>S.

Sampaio (2015) afirma que adsorventes carbonáceos com grandes áreas superficiais formadas, em suma, por microporos seriam necessários para aumentar a eficiência adsorptiva de gases.

Silva e Mezzari (2019) afirmam que além do uso do carvão ativado impregnado com agentes ativantes, o uso da lã de aço e de lascas de madeira, ambas impregnadas, também apresentam excelentes resultados quanto à adsorção de H<sub>2</sub>S em biogás.

Por fim, é importante frisar que esta pesquisa visa ao desenvolvimento de um produto inovador. A utilização de lodo residual de ETA como adsorvente não é algo muito difundido e seu uso como adsorvente seletivo menos ainda. É válido ressaltar que o presente trabalho propõe desenvolver um ciclo dentro das companhias de saneamento básico, utilizando LETA como subproduto a fim de purificar o biogás gerado em ETE em relação ao gás sulfídrico formado durante o processo de tratamento.

## 4 METODOLOGIA

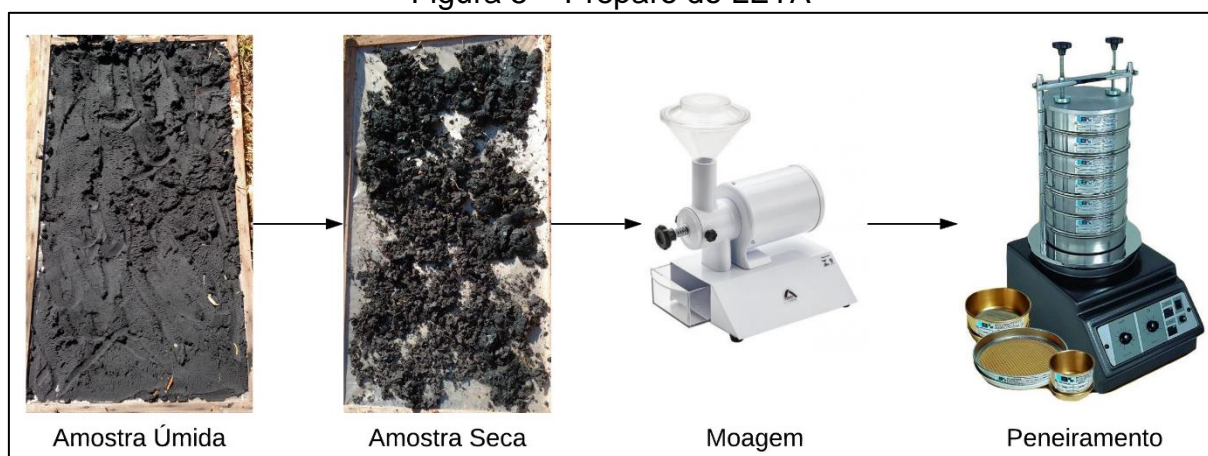
### 4.1 Obtenção dos Adsorventes

O lodo, utilizado como material precursor para a produção dos adsorventes, foi fornecido pela Estação de Tratamento de Águas do Rio Descoberto da Caesb de Brasília, Distrito Federal. Como dito ao longo da revisão feita no capítulo anterior, o termo LETA será empregado para definir o lodo utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.

A primeira etapa realizada com o LETA foi a secagem ao sol. Em seguida, foi realizado o processo de moagem da amostra seca e, por meio do método de peneiramento, utilizando peneiras de 425  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ , a análise granulométrica foi feita e classificaram-se as faixas de diâmetro médio obtidas no material. Determinou-se, então, que as partículas utilizadas para o desenvolvimento do adsorvente seriam as que ficaram retidas nas peneiras de 250  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ , já que apresentam tamanhos favoráveis à adsorção gasosa.

O esquema a seguir ilustra as etapas desenvolvidas para o preparo do material precursor utilizado para desenvolver os adsorventes (Figura 5):

Figura 5 – Preparo do LETA



Fonte: própria autora (2019).

Após o preparo do material precursor, iniciou-se o processo de ativação química por impregnação do lodo de granulometria selecionada.

#### 4.1.1 Processo de ativação química por impregnação

O processo de ativação química foi feito por meio da metodologia adotada por Gonçalves (2008) e Bonatto (2013): aquecer o LETA em mufla a 200 °C por 1 h; adicionar o composto metálico (ativante) em proporção de 1:1, em massa; acrescentar 100 mL de água destilada à mistura; homogeneizar a solução pastosa; e secar a mistura em estufa a 105 °C por 12 h.

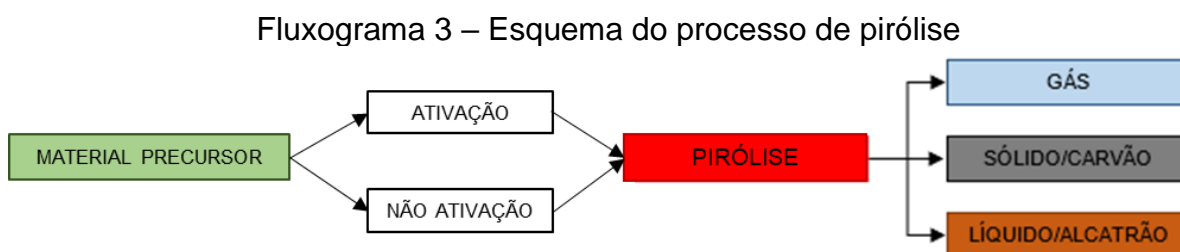
A seleção dos compostos ativantes foi determinada a partir da literatura estudada e por meio de conhecimentos gerais a respeito das interações químicas dos elementos, de forma a comparar a eletronegatividade e o raio atômico dos metais ligantes. Dessa forma, foram escolhidos três óxidos metálicos: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e ZnO. Além disso, também foi realizada a ativação com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para fins comparativos.

Após o processo de ativação, os lodos impregnados foram pirolisados.

#### 4.1.2 Pirólise

Segundo Vieira *et al.* (2014), a pirólise é um processo de degradação térmica, que normalmente ocorre a aproximadamente 600 °C, em atmosfera inerte e cujo principal objetivo é a obtenção de produtos com propriedades de uso melhores do que aquelas do material inicial.

Normalmente, há três produtos formados ao final desse processo: um sólido carbonoso; uma mistura gasosa; e uma parte líquida complexa, como pode ser observado no Fluxograma 3 (VIEIRA *et al.* 2014).



Fonte: própria autora (2019).

Tsai *et al.* (2006) afirmam que a proporção dos produtos dependerá do controle de alguns parâmetros da pirólise. Sendo assim, é possível ajustar as condições para



que o sistema seja otimizado à formação do produto desejado e aquilo que não for de interesse será denominado subproduto ou resíduo.

Rothman (2005) reitera que as reações que ocorrem durante o processo de pirólise são muito complexas. Assim, a composição química dos produtos não é totalmente conhecida e os rendimentos do processo não são perfeitamente controláveis.

A pirólise foi realizada em um forno tubular horizontal – T1200/H, representado pela Figura 6, cujos parâmetros foram: taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ; patamar de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  mantido por 2 h; e atmosfera inerte, utilizando gás  $\text{N}_2$ . Este está localizado na usina anexa ao Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB).

Figura 6 – Forno tubular horizontal T1200/H



Fonte: Fornos INTI (2011).

Por fim, para a desobstrução dos poros formados e retirada de resquícios do agente ativante, foram realizados dois tipos de lavagem nos adsorventes produzidos: lavagem ácida; e lavagem com água, a fim de comparar as metodologias de lavagem empregadas em literatura.

#### 4.1.3 Lavagem ácida

A lavagem ácida foi feita segundo a metodologia adotada por Lima *et al.* (2017): adicionou-se 100 mL de solução de HCl 0,1 M a 6,0 g de adsorvente em um *Erlenmeyer* de 200 mL; agitou-se a mistura à temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) por 2 horas, em *shaker*; filtrou-se o adsorvente; corrigiu-se seu pH passando água destilada até sua neutralização; e secou-se o adsorvente em estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 h.

#### 4.1.4 Lavagem com água

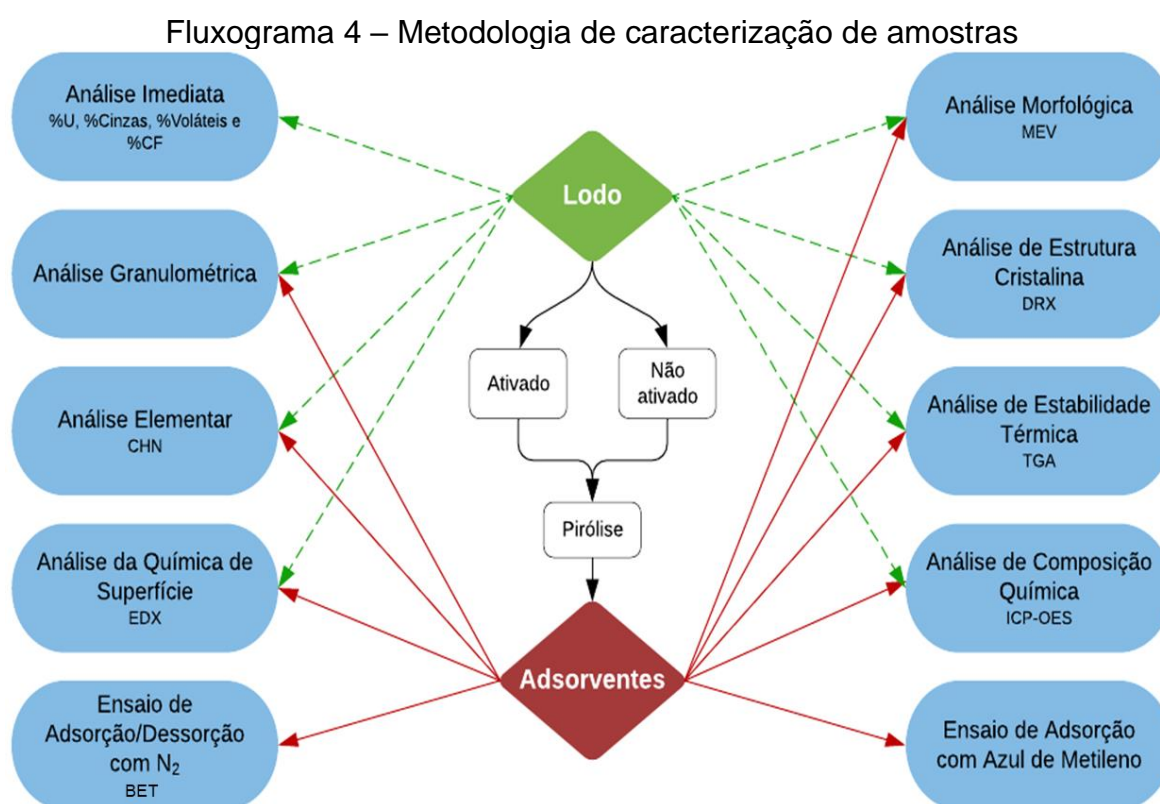
A lavagem com água se deu, segundo a metodologia adotada por Lima *et al.* (2017), pela passagem exaustiva de água à 80 °C nos adsorventes. O processo foi finalizado por meio da observação cromática da água de lavagem. Por fim, os adsorventes foram secados em estufa a 105 °C por 12 h.

A nomenclatura adotada neste trabalho encontra-se no Organograma 1.



## 4.2 Caracterização

O sistema de caracterização foi adotado segundo ilustrado no Fluxograma 4. Para o lodo, a caracterização foi estipulada a fim de determinar o seu potencial em servir como material precursor para ser um bom adsorvente. O caráter das análises empregadas nos adsorventes desenvolvidos foi de comprovar que o processo de ativação assim como o de transformação em sua estrutura química e morfológica foram eficientes para que ele seja eficaz na captura seletiva de H<sub>2</sub>S.



Fonte: própria autora (2019).

### 4.2.1 Análise imediata

Segundo Tran *et al.* (2017), a análise imediata consiste em determinar: teor de umidade; compostos voláteis; e cinzas de um dado material. A partir dessas informações, é possível calcular o teor de carbono fixo.

Para determinar o teor de umidade do lodo foi adotado o método de secagem em estufa, localizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do IQ-UnB, seguindo a norma padrão ASTM E871/82. Essa metodologia é considerada uma das mais precisas, porém requer maior período para obtenção de respostas.

Nessa técnica, é necessário pesar a massa inicial da amostra, levá-la à estufa à temperatura de, aproximadamente, 105 °C e, ao decorrer do tempo, pesá-la novamente até que sua massa permaneça constante (DONATO, 2013). A pesagem foi realizada em balança analítica com precisão de 10<sup>-3</sup> gramas, a análise foi feita em triplicata e o lodo já havia sido exposto ao sol.

O cálculo do teor de umidade se deu segundo a Equação 21, em que  $m_i$  representa a massa inicial do cadinho de porcelana contendo o lodo antes da secagem,  $m_f$  a massa final após secagem em estufa e  $m_a$  a massa inicial da amostra sem o recipiente.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_a} \times 100 \quad (\text{Equação 21})$$

Donato (2013) afirma que a análise de umidade serve basicamente para determinar a quantidade de água livre em uma substância. Assim, possibilita estipular a afinidade do material em relação à água, isto é, se o material é hidrofílico ou hidrofóbico. No entanto, deve-se ser cauteloso quanto a essa análise, pois ela será relativa – por exemplo, a água no material tenderá a evaporar se a umidade ambiente for menor do que as condições da amostra ou se a temperatura for mais elevada.

Para a determinação da porcentagem de voláteis e cinzas, adotou-se a norma ABTCP M 11/77. Primeiramente, 1,0 g de material foi posto em cadinho de porcelana, o qual foi levado à mufla a 950 °C por 6 min, esfriado em dessecador e pesado para determinar o teor de voláteis. Em seguida, o mesmo material foi repostado na mufla a 750 °C por 6 h, resfriado em dessecador e pesado para a determinação do teor de cinzas. Ambos os processos foram realizados no LMC-IQ-UnB, pesados em balança analítica com precisão de 10<sup>-3</sup> grama e feitos em triplicata.

A análise de teor de carbono fixo consiste na quantificação de carbono que ficou retido em um determinado material após ser submetido a altas temperaturas, perdendo todas as substâncias que volatizaram no processo. Para isso, foi adotada a norma ASTM E871/82, em que a porcentagem de carbono fixo (%CF) é dada pela Equação 22.

$$\%CF = 100 - (\%Umidade + \%Voláteis + \%Cinzas) \quad (\text{Equação 22})$$

A compreensão do teor de carbono de um material implica diretamente em seu comportamento térmico, isto é, quanto maior a %CF, maior será a densidade de carbono inorgânico, aumentando-se a resistência térmica do adsorvente produzido a partir desse material (FROEHLICH e MOURA, 2014).

#### 4.2.2 *Análise elementar – CHN*

A análise elementar de CHN determina o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio por meio da combustão desses elementos. O sistema do analisador *Perkin Elmer EA 2400 Series II*, localizado na Central Analítica (CA) do IQ-UnB, conta com um forno de alta temperatura para completa combustão das amostras, retenção seletiva dos gases por separação em cromatografia frontal e detecção dos gases por um detector de condutividade térmica.

Trata-se de uma análise determinante para o teor de carbono elementar tanto do material precursor quanto dos adsorventes e, a partir da comparação com o teor de carbono fixo calculado, para estabelecer a real transformação ocorrida, em relação à fixação de carbono, com os adsorventes (COSTA, 2017).

#### 4.2.3 *Análise da química de superfície – EDX*

A Espectrometria de Energia Dispersiva por Difração de Raios X (EDX) é uma técnica que, através da fluorescência, determina o percentual elementar, na faixa dos elementos sódio e urânio, na superfície do material analisado. O equipamento usado foi um *Shimadzu 720 HS*, localizado na CA-IQ-UnB.

Segundo Paiva (2014), a Espectrometria de Energia Dispersiva, como também é denominada, geralmente é feita com o intuito de determinar a composição química da superfície de um material. Por isso, essa análise serviu para comprovar a eficiência do processo de ativação química por impregnação dos adsorventes desenvolvidos, assim como a composição química da superfície do adsorvente não impregnado e do material precursor.

#### 4.2.4 Análise de composição química – ICP-OES

A Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) é uma técnica de análise que usa uma fonte de excitação de plasma de argônio à alta temperatura (7000 – 10.000 K) para produzir átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda na faixa de 125 a 950 nm.

As radiações emitidas, após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas ópticos, têm suas intensidades respectivas medidas por meio de detectores de radiação específicos. Em seguida, são correlacionadas às concentrações correspondentes mediante as curvas de calibração obtidas por padrões de referência (CARUSO *et al.*, 2017).

Em parceria com a Embrapa Hortaliças, e utilizando um Espectrômetro *Shimadzu* ICPE 9000 Sequencial, foi possível determinar as concentrações exatas dos metais: Ag; Al; As; Ba; Ca; Cd; Co; Cr; Cu; Fe; K; Li; Mg; Mn; Mo; Na; Ni; P; Pb; S; Se; Si; Sr; V; e Zn, possivelmente presentes nas amostras de interesse.

Como o analito encontrava-se em estado sólido, foi necessário realizar a digestão dele. Assim, pesou-se cerca de 80 mg de cada amostra, adicionou-se uma solução contendo 8 mL de HCl, 4 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1 mL de HF, ambos puros para análise (PA) e, em seguida, levou-se a um micro-ondas próprio para tal propósito. Por fim, filtraram-se as amostras digeridas, diluíram-se em balões de 100 mL e pôde-se realizar as leituras no equipamento. As análises foram feitas em triplicata.

#### 4.2.5 Análise de estabilidade térmica – TGA

A análise termogravimétrica (TGA - *Thermogravimetric analysis*) é uma técnica destrutiva, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas, simulando o que ocorre no processo de pirólise. Seu princípio de funcionamento é simples: analisar a degradação da amostra por meio da perda de massa e, assim, determinar seu comportamento cinético (FRANCO, 2009).

Segundo Franco (2009), por meio dessa análise é possível inferir algumas características importantes para um material adsorvente, como: conhecer a faixa térmica em que a amostra adquire uma composição química fixa; a temperatura em

que se decompõe; e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição da amostra.

A análise termogravimétrica foi realizada no LMC-IQ-UnB, utilizando aparelho *Shimadzu* DTG 60H. As condições foram: atmosfera inerte de N<sub>2</sub>; fluxo de gás de 50 mL min<sup>-1</sup>; rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>; varredura na faixa da temperatura ambiente a 900 °C; e contendo ~10 mg de amostra sólida em cadinho de platina.

#### 4.2.6 *Análise de estrutura cristalina – DRX*

Segundo Scintag Inc. (1999) e Francischetti (2010), saber a estrutura de um adsorvente é importante para intuir sua eficiência quanto a distribuição dos planos cristalinos. Infere-se que materiais cujo arranjo é cristalino possuem potencial adsortivo maior do que aqueles com estruturas amorfas por apresentar maior disponibilidade de acesso aos poros.

A técnica de Difração de Raios X permite identificar e quantificar diferentes fases cristalinas presentes em uma amostra pulverizada. Esse método gera um padrão conhecido em que uma mesma substância sempre terá esse mesmo perfil. Utilizando um Difrátômetro de raios X *Bruker* D8 FOCUS, localizado no LMC-IQ-UnB, foi possível identificar o arranjo cristalino estrutural das amostras analisadas.

#### 4.2.7 *Análise morfológica – MEV*

A análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que utiliza um tipo de microscópio capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra e, assim, caracterizar sua morfologia. Essa informação é importante para: determinar se a estrutura superficial possui cavidades, pois favorece o transporte do soluto para os poros e sítios ativos; verificar a homogeneidade do material desenvolvido; e identificar a presença dos ativadores na superfície dos adsorventes.

O princípio de funcionamento desse microscópio consiste na utilização de um feixe de elétrons, guiado por um sistema de bobinas de deflexão, que “varre” a superfície da amostra ponto a ponto e transmite o sinal do detector a uma tela catódica.

Em parceria com o Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Biologia da UnB, foi possível realizar a análise em um MEV *Jeol JEM-1011* e, assim, observar a estrutura superficial do material para identificar a presença dos metais ativantes, a existência de poros com tamanho variados e estimar a quantidade deles presente nas amostras.

#### 4.2.8 Ensaio de adsorção/dessorção com $N_2$ – BET

O ensaio de adsorção/dessorção com  $N_2$  é uma análise de caracterização de textura do material. O adsorvente é submetido a um pequeno fluxo de  $N_2$  gasoso que entra em contato com a amostra a uma pressão gradativamente aumentada, possibilitando a adsorção do gás por ela. O volume de  $N_2$  adsorvido é medido após estabelecido cada equilíbrio (BONATTO, 2013).

Após a adsorção é realizada a dessorção e, assim, construída a curva de adsorção/dessorção de  $N_2$ , possibilitando o cálculo da área superficial, do volume e da largura dos poros. Ao atingir a pressão relativa estabelecida, o volume de nitrogênio adsorvido na superfície é registrado e armazenado no *software*. Por fim, as amostras são novamente pesadas e o valor é inserido no programa gerando a isoterma BET – que possibilita determinar a área superficial total, o diâmetro médio dos poros presentes no material e a distribuição por tamanho de poros da amostra analisada.

O procedimento se deu por um analisador *Quantachrome NOVA 2200e*, localizado no LMC-IQ-UnB, e utilizou-se o *software AUTOSORB*. Dessa forma, possibilitou-se plotar os gráficos que ilustram as isotermas de adsorção/dessorção com  $N_2$  e a distribuição por tamanho de poros de cada adsorvente desenvolvido.

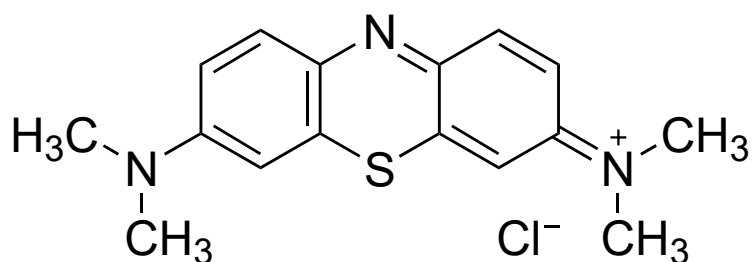
#### 4.2.9 Ensaio de adsorção com azul de metileno

O teste de adsorção com azul de metileno determina a capacidade de adsorção de um adsorvente em meio aquoso. Apesar de o objetivo não ser desenvolver adsorventes para atuarem em meio líquido, esse teste fornecerá informações adicionais a respeito da estrutura porosa dos materiais desenvolvidos.

Segundo Pereira (2010), o azul de metileno, cuja fórmula molecular é  $C_{16}H_{18}N_3S \cdot H_2O$  e a estrutura encontra-se representada pela Figura 7, é considerado um corante orgânico heterocromático e hidrossolúvel.



Figura 7 – Fórmula estrutural do azul de metileno



Fonte: Própria autora (2019).

Essa molécula possui caráter catiônico devido à carga positiva decentralizada. Além disso, trata-se de uma molécula grande e, por essa razão, é adsorvida por materiais adsorventes que apresentam, predominantemente, meso e macroporos, isto é, poros com diâmetros acima de 20 Å (PEREIRA, 2010). Devido a isso, esse teste pode ser utilizado para inferir a predominância, ou não, de microporos – diâmetros menores do que 20 Å –, que se trata de uma característica importante para adsorventes em meio gasoso.

O teste foi feito da seguinte maneira: prepararam-se soluções de azul de metileno em diferentes concentrações – 25, 50, 100, 250 e 500 mg L<sup>-1</sup>; adicionaram-se 10 mL de solução nos tubos de ensaio e, em cada tubo, foram colocados 10 mg de adsorvente que, por sua vez, foram levados ao *shaker* com rotação de 160 rpm, a 25 °C, por um período de 24 horas – todos os adsorventes foram testados em todas as concentrações de solução estabelecidas; por fim, as soluções sobrenadantes foram analisadas por espectroscopia UV-Vis em um Espectrômetro HP 8453, localizado no Laboratório de Ensino de Análise Instrumental do IQ-UnB, no comprimento de onda de 645 nm.

O cálculo da quantidade de soluto adsorvida ( $q_{eq}$ ) foi feito a partir da Equação 23. Em que  $C_o$  é a concentração inicial do adsorvato,  $C_f$  é a concentração final da solução no comprimento de onda definido (645 nm),  $V$  é o volume da solução (10 mL) e  $m$  é a massa do adsorvente (10 mg).

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{(Equação 23)}$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises de Caracterização

#### 5.1.1 Análise imediata

Para a análise de umidade foram pesadas, em balança analítica com precisão de 0,001 g, aproximadamente 1 g de lodo em cadinho de porcelana e, em seguida, levados à estufa a 105 °C. O processo foi feito em triplicata para maior acurácia dos resultados e os dados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados coletados para cálculo do teor de umidade em base seca

Amostras	M <sub>inicial</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>final</sub>
1	1,002	0,895	0,891	0,895	0,890	0,882
2	1,006	0,899	0,894	0,896	0,893	0,881
3	1,001	0,889	0,885	0,885	0,884	0,879
<b>Média</b>	1,003±0,002	0,894±0,005	0,890±0,005	0,892±0,006	0,889±0,005	0,880±0,002

Fonte: própria autora (2019).

O material analisado foi o LETA disponibilizado pela CAESB previamente seco ao sol. Devido a isso, observa-se pouca variação de umidade. Percentualmente, o material apresentou teor de umidade de 12,255 ± 0,002%, o que indica que o lodo possui pouca característica higroscópica, ou seja, não apresentará grandes variações frente à umidade disponível na atmosfera.

Após seguir a metodologia para a obtenção dos teores de voláteis e cinzas os resultados encontrados foram 20,59 ± 0,006% e 28,51 ± 0,01%, respectivamente. Possibilitando, assim, o cálculo de carbono fixo presente no lodo a partir da Equação 22. Tem-se:

$$\%CF = 100 - (12,255 + 20,590 + 28,51) \rightarrow \%CF = 38,64 \pm 0,02\%$$

Trabalhar com uma matéria-prima cujo teor de carbono fixo é próximo de 40% significa que há a possibilidade de se desenvolver adsorventes carbonosos eficientes. Ou seja, após o processo de pirólise, o produto sólido adquirido tenderá a formar poros em quantidade, de tamanhos variados e será bastante resistente tanto fisicamente quanto termicamente, características essas imprescindíveis para um bom adsorvente.

### 5.1.2 Análise elementar – CHN

Os resultados das porcentagens médias de carbono, hidrogênio e nitrogênio elementares, apresentados na Tabela 6, são importantes para uma melhor compreensão das transformações ocorridas com os adsorventes ao longo das ativações químicas aplicadas.

Tabela 6 – Resultados da análise de CHN

<b>Amostra</b>	<b>% Carbono</b>	<b>% Hidrogênio</b>	<b>% Nitrogênio</b>
<b>Lodo</b>	28,1	4,9	2,2
<b>Ad. NA</b>	29,2 ± 0,2	2,5 ± 0,3	2,4 ± 0,2
<b>Ad. ZnO</b>	12,4 ± 0,5	0,6 ± 0,4	0,5 ± 0,4
<b>Ad. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	24,4 ± 0,4	3,0 ± 0,2	1,2 ± 0,1
<b>Ad. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,9 ± 0,4	1,0 ± 0,2	0,8 ± 0,2
<b>Ad. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21,5 ± 0,4	1,0 ± 0,4	1,1 ± 0,4

Fonte: própria autora (2019).

Nota-se que houve variação considerável quando comparado o teor de carbono elementar e o teor de carbono fixo determinado para ambos os materiais. Isso pode ser resultante da termoconversão, no qual o carbono elementar se fixa após o processo de pirólise, ou da termodegradação de compostos orgânicos, formando compostos voláteis como ácidos carboxílicos, alcanos e alcenos, que apesar de ser intensificada com o aumento da temperatura é reduzida quando o processo ocorre em atmosfera inerte (Tsai, *et. al.*, 2006).

Os valores de carbono e hidrogênio obtidos para os adsorventes ativados são inferiores aos teores da amostra de referência – Ad. NA –, sendo um indicativo da formação de novas estruturas carbonáceas nos materiais desenvolvidos, em que parte do carbono se fixou tornando a estrutura mais rígida e termicamente resistente.

### 5.1.3 Análise da química de superfície – EDX

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos a partir da análise de Espectrometria em Difração de Raios X. Como dito anteriormente, a EDX tem como objetivo principal determinar a composição da superfície de amostras. Sendo assim, foi possível comprovar a eficiência da impregnação nos adsorventes ativados.

Tabela 7 – Resultados da análise de EDX corrigidos

Elementos %	Lodo	Ad. NA	Ad. ZnO	Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al	21,965	24,510 ± 0,080	0,770 ± 0,020	42,980 ± 0,080	14,430 ± 0,060	6,600 ± 0,200
Fe	14,028	12,250 ± 0,060	1,050 ± 0,030	2,300 ± 0,050	12,420 ± 0,080	39,000 ± 0,300
Si	8,060	7,430 ± 0,030	0,195 ± 0,008	1,440 ± 0,030	7,390 ± 0,030	1,490 ± 0,050
S	1,583	1,180 ± 0,010	0,096 ± 0,003	0,192 ± 0,004	0,182 ± 0,001	0,200 ± 0,020
K	1,002	0,859 ± 0,003	–	0,180 ± 0,001	12,120 ± 0,070	0,085 ± 0,002
Ti	0,454	0,323 ± 0,001	–	0,053 ± 0,002	0,537 ± 0,003	–
Mn	0,427	0,393 ± 0,002	0,030 ± 0,001	0,068 ± 0,001	0,413 ± 0,003	0,160 ± 0,060
Ca	0,308	0,285 ± 0,001	–	0,172 ± 0,001	0,400 ± 0,006	0,066 ± 0,002
P	0,126	0,356 ± 0,002	0,016 ± 0,001	0,340 ± 0,040	0,048 ± 0,001	0,130 ± 0,010
Cu	0,047	–	–	0,010 ± 0,001	0,022 ± 0,001	0,034 ± 0,006
V	0,030	–	–	0,032 ± 0,001	0,004 ± 0,001	–
Br	0,022	0,018 ± 0,001	–	–	–	–
Ba	–	0,271 ± 0,003	0,088 ± 0,001	0,114 ± 0,002	–	–
Tm	–	0,154 ± 0,002	–	–	–	–
Ga	–	0,018 ± 0,001	–	0,008 ± 0,002	–	–
Sc	–	–	0,039 ± 0,002	–	–	–
Sm	–	–	0,020 ± 0,001	0,054 ± 0,001	–	–
Nd	–	–	0,016 ± 0,001	–	–	–
Sn	–	–	0,025 ± 0,001	–	–	–
Zn	–	–	45,710 ± 0,030	0,009 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,010 ± 0,003
Hf	–	–	–	0,007 ± 0,001	–	–
Co	–	–	–	0,004 ± 0,001	–	–
Ni	–	–	–	0,003 ± 0,001	–	–
Yb	–	–	–	0,007 ± 0,001	–	–
Cr	–	–	–	–	0,005 ± 0,001	0,026
Zr	–	–	–	–	0,002 ± 0,001	–
Pb	–	–	–	–	–	0,149

Fonte: própria autora (2019).

Observa-se que houve relevante aumento na proporção dos metais utilizados como ativantes em seus respectivos adsorventes, sendo: 45,7% da superfície do Ad. ZnO recoberta com zinco; 43% da superfície do Ad. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alumínio, isto é, houve um aumento de ~19% de alumínio metálico superficial em relação ao Ad. NA; 12% da superfície do Ad. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de potássio – aumento de ~11% – ; e 39% da superfície do Ad. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ferro – ~27% de aumento desse metal na superfície. Isso significa que a ativação química por processo de impregnação superficial foi bastante eficiente, como esperado.

Além disso, observa-se que o próprio lodo apresentou relevantes porcentagens de Alumínio e Ferro em sua composição superficial e isso se manteve após o processo

de pirólise, como pode ser observado nos valores referentes ao adsorvente não ativado. Essa característica pode ser considerada bastante interessante economicamente, pois seria necessária menor quantidade de ativante para tornar o adsorvente impregnado com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  efetivo na adsorção específica de  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### 5.1.4 Análise de composição química – ICP-OES

Por intermédio da análise de composição química, realizada por ICP-OES, é possível determinar as concentrações médias de diversos metais presentes nas amostras de interesse. Essa informação é importante tanto para determinar se há, ou não, um aumento significativo dos metais ativadores quanto determinar a presença de outros elementos que poderiam auxiliar ou prejudicar o processo de adsorção. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da análise de ICP-OES

Elementos mg L <sup>-1</sup>	Lodo	Ad. NA	Ad. ZnO	Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al	25,700	29,300 ± 0,500	16,500 ± 0,500	37,100 ± 0,300	30,100 ± 0,500	15,500 ± 0,800
Fe	5,953	10,000 ± 0,070	3,550 ± 0,010	7,640 ± 0,010	13,650 ± 0,080	148,800 ± 0,600
K	–	–	0,860 ± 0,020	1,640 ± 0,030	11,160 ± 0,030	–
Li	0,030	0,031 ± 0,003	0,0300 ± 0,004	0,030 ± 0,001	0,030 ± 0,001	0,029 ± 0,001
Mn	0,157	0,285 ± 0,002	0,0700 ± 0,003	0,163 ± 0,004	0,367 ± 0,003	0,132 ± 0,002
Na	0,032	1,097 ± 0,005	0,256 ± 0,003	0,866 ± 0,002	0,438 ± 0,003	0,004 ± 0,001
Ni	0,009	0,003 ± 0,001	0,017 ± 0,002	0,004 ± 0,001	0,023 ± 0,002	–
P	–	–	–	–	–	–
Pb	–	–	0,030 ± 0,003	0,030 ± 0,003	0,038 ± 0,001	–
S	0,188	0,197 ± 0,002	0,166 ± 0,005	0,385 ± 0,003	0,083 ± 0,001	0,212 ± 0,002
Si	1,763	15,550 ± 0,050	4,920 ± 0,070	7,070 ± 0,030	6,705 ± 0,030	2,860 ± 0,020
V	–	0,011 ± 0,001	–	0,005 ± 0,003	–	0,005 ± 0,001
Zn	–	–	108,860 ± 0,050	0,816 ± 0,001	0,2716 ± 0,002	0,065 ± 0,003

Fonte: própria autora (2019).

Observa-se que em ambas as amostras – lodo e adsorventes – é identificada a presença notável de alumínio (Al), isso ocorre devido às ETA da Caesb utilizarem sulfato de alumínio como agente coagulante ao longo do processo de tratamento.

Outra informação possível de ser verificada é que o adsorvente ativado com óxido de alumínio, apesar de apresentar a maior concentração desse metal dentre as demais amostras, não diferiu significativamente em relação ao adsorvente não

ativado. Isso pode significar que, nesse caso, o material já se encontrava com a concentração de alumínio próxima ao seu limite de saturação.

Ao contrário do que é observado a respeito da ativação com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os demais adsorventes ativados apresentam um aumento significativo nas concentrações de seus respectivos metais ativadores, corroborando com os resultados obtidos a partir da análise de composição química da superfície – EDX.

Além disso, nota-se a presença, apesar de pequena, de enxofre em todas as amostras. Característica importante a ser observada, pois isso poderia ser um dificultador no processo de adsorção de gás sulfídrico.

#### 5.1.5 Análise de estabilidade térmica – TGA

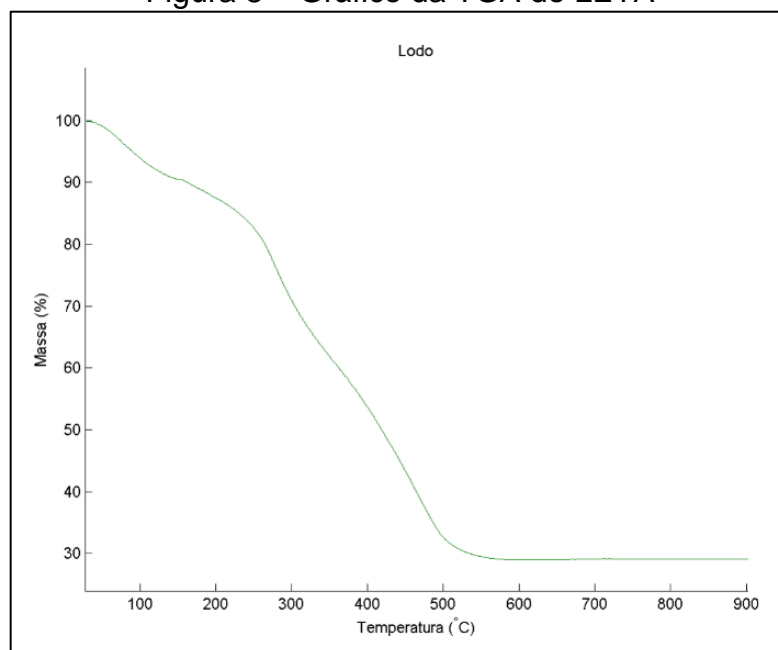
Pela análise termogravimétrica (TGA) é possível entender a estabilidade térmica tanto do material precursor quanto dos produtos desenvolvidos.

Na Figura 8, observa-se o gráfico referente ao LETA. Nele, existem três regiões expressivas: uma primeira queda de ~10% em massa até ~200 °C, referente à perda de água, inclusive a quimicamente ligada ao material – corroborando com a umidade calculada anteriormente na análise imediata (~12%); uma queda mais significativa de 60%, em massa, entre ~250 °C e 500 °C, que representa a faixa de decomposição térmica do material precursor; e após 500 °C, em que a massa fica constante.

É importante frisar que o LETA perde 70% de massa ao longo do processo, isso significa que 30% é referente a cinzas e a presença de metais não decompostos durante a faixa de temperatura trabalhada (até 900 °C), como alumínio e ferro. Esse percentual remanescente do processo de decomposição térmica corrobora com os resultados calculados na análise imediata, que resultou em 28,5% de cinzas e metais presentes no material precursor.

O LETA é caracterizado como biomassa e, segundo Carneiro *et al.* (2013), a decomposição térmica desses materiais é caracterizada por quatro regiões expressivas de degradação: água até 200 °C; hemicelulose entre 200 e 300 °C; celulose entre 240 e 350 °C; e lignina entre 350 e 500 °C. Por serem regiões térmicas muito próximas, os patamares podem não ser definidos como espera-se observar no gráfico de TGA.

Figura 8 – Gráfico da TGA do LETA



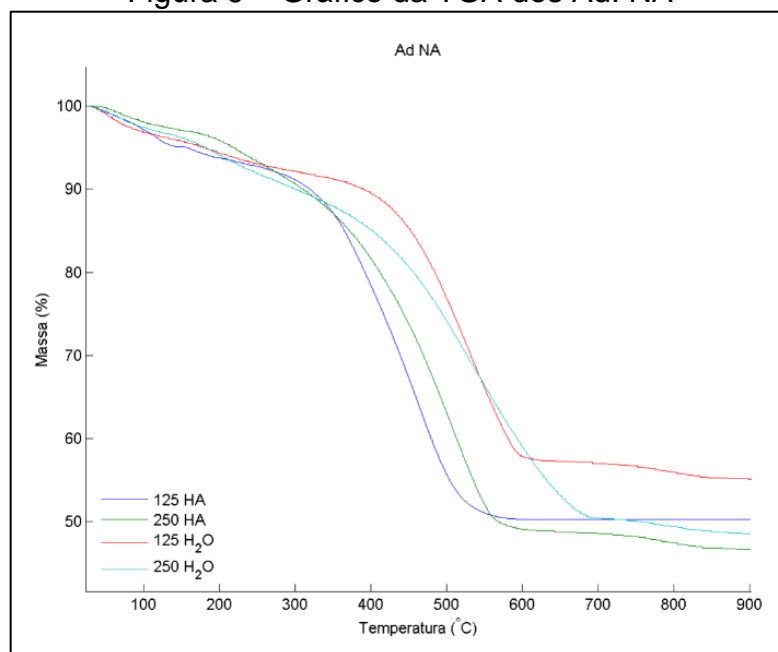
Fonte: própria autora (2019).

A Figura 9, referente ao gráfico de TGA dos adsorventes não ativados, também apresenta três regiões características. No entanto, a primeira região, referente à perda de água, teve sua temperatura estendida para ~300 °C. Isso pode ser explicado pelo fato de o adsorvente já ter passado pelo processo de pirólise e sua estrutura carbonácea se assemelhar à da hemicelulose, como descrito por Carneiro *et al.* (2013).

A região de maior declínio apresenta perda de massa semelhante para os adsorventes de diferentes diâmetros de partícula e que passaram por lavagens distintas, sendo de aproximadamente 50% – referente às suas decomposições térmicas. Já a região de estabilidade mássica apresenta variação na temperatura, entre 550 °C e 700 °C, sendo que essa diferença se deu frente às lavagens distintas – menores temperaturas para os adsorventes lavados com ácido e maiores para os lavados com água.

Além disso, é possível inferir que o aumento da massa final de 30% para 50%, em comparação à TGA do lodo, é referente à provável funcionalização dos metais, principalmente do alumínio, já presentes no LETA que, após o processo de pirólise, podem ter atuado como agentes ativadores da superfície dos adsorventes.

Figura 9 – Gráfico da TGA dos Ad. NA



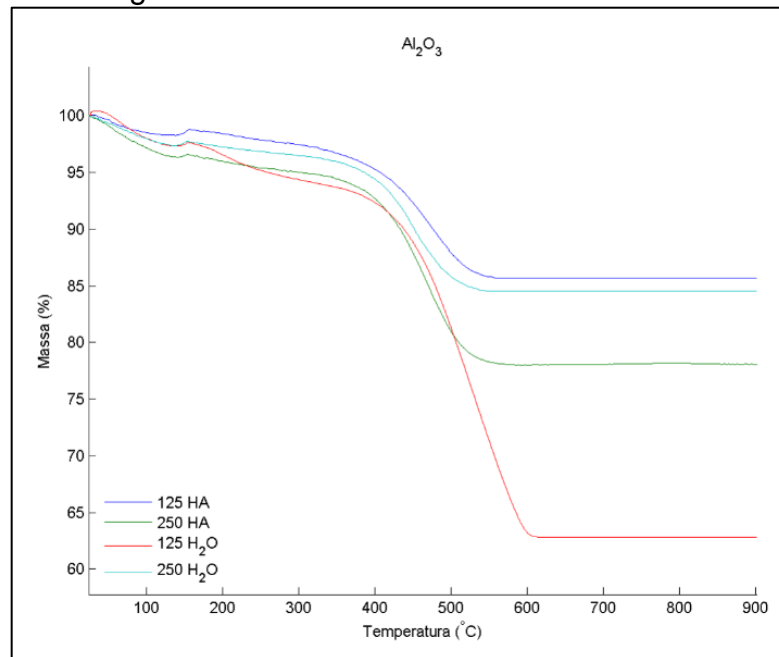
Fonte: própria autora (2019).

A Figura 10 representa a TGA dos adsorventes impregnados com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nesse gráfico, é possível observar que os adsorventes Ad.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  125 HA e Ad.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  250  $\text{H}_2\text{O}$  apresentam comportamentos semelhantes tanto na perda de massa quanto em relação às temperaturas das três regiões características. Isso implica que, no caso dos adsorventes impregnados com óxido de alumínio, não há diferença significativa quanto aos diâmetros médios trabalhados (125  $\mu\text{m}$  e 250  $\mu\text{m}$ ) nem quanto ao tipo de lavagem feita.

As temperaturas características das regiões expressivas se mantiveram como o esperado: primeira região até ~200 °C, representando a perda de umidade; segunda região até 600 °C, correspondendo à degradação e corroborando com a metodologia adotada para a realização da pirólise (600 °C); e terceira região após 600 °C observando a constância da massa.

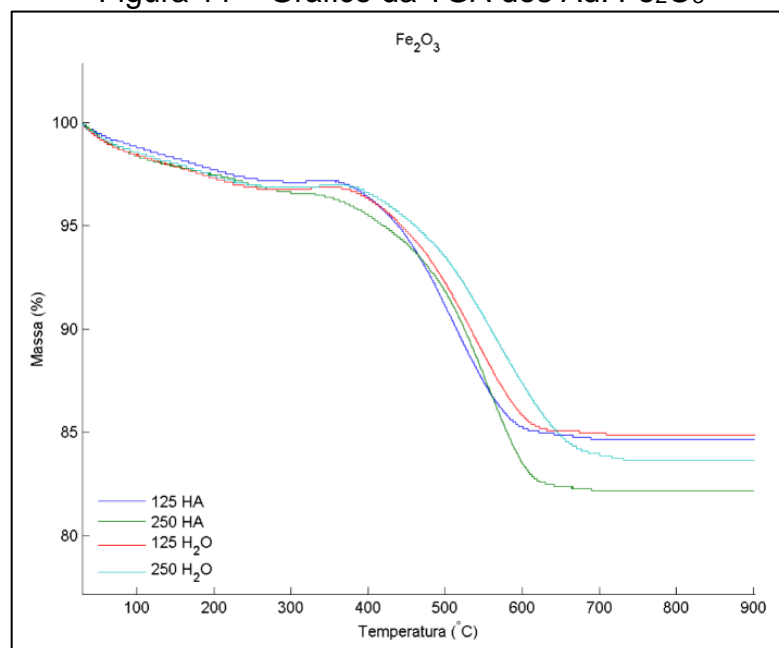
Em relação à zona de decomposição, nota-se uma grande variação entre os adsorventes, sendo ela de ~5% a ~30% de massa decomposta. E, segundo Araújo (2016), isso pode ser explicado pelo fato de o alumínio apresentar perda de até 20% de massa à 900 °C. Dessa forma, acredita-se que os adsorventes que apresentam menor variação, em massa, são os de maior eficiência no processo de ativação por impregnação.



Figura 10 – Gráfico da TGA dos Ad. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fonte: própria autora (2019).

Já na Figura 11, que ilustra o gráfico da TGA do adsorvente impregnado com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nota-se novamente a extensão da temperatura na primeira região (desidratação e desidroxilação); a segunda região apresenta perda de massa de ambos os adsorventes próximos a 15%; e a perda de massa estabilizando-se a 600 °C, sendo compatível com a temperatura em que houve o processo de pirólise.

Figura 11 – Gráfico da TGA dos Ad. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

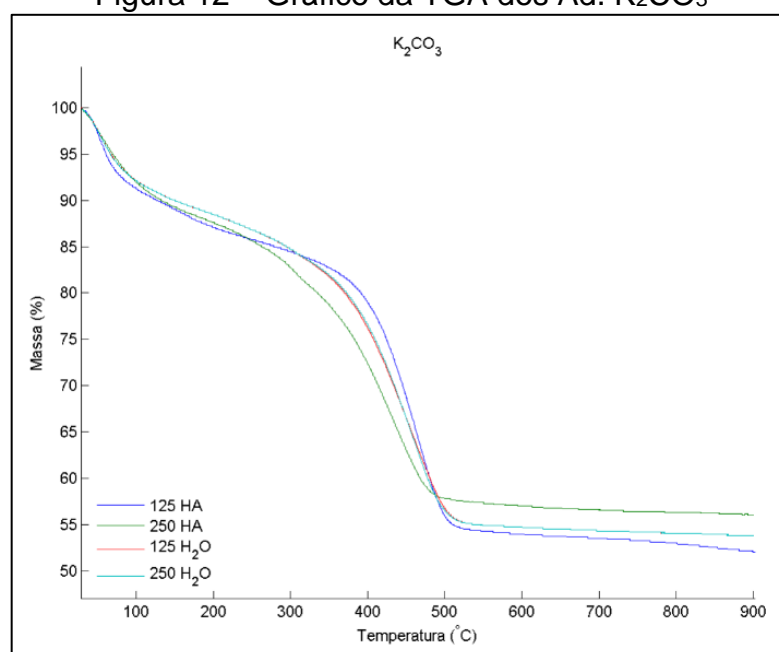
Fonte: própria autora (2019).

Segundo Müller *et al.* (2014), a formação de óxido de ferro ocorre a 600 °C, assim, pode-se inferir que a massa que não foi decomposta na TGA dos adsorventes ativados com esse óxido metálico é, em suma, composta por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, por isso, a quantidade de massa decomposta foi tão baixa.

Na Figura 12, tem-se o gráfico da TGA dos adsorventes ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nota-se que são os adsorventes que se comportam de maneira mais semelhante ao Ad. NA – considerado o padrão – tanto em relação à temperatura de início da terceira região quanto ao valor de perda de massa por decomposição térmica (~50%). Apesar disso, apresenta um aumento na temperatura de finalização da primeira região, corroborando com os demais adsorventes.

Correia (2017) estudou o comportamento de um adsorvente ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e, a partir da TGA determinou que ~15% da massa não decomposta seria referente ao sal ativante. Nesse caso, 30% da massa seria referente ao que apresentou a amostra padrão (Ad. NA) e o restante de sal não decomposto.

Figura 12 – Gráfico da TGA dos Ad. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Fonte: própria autora (2019).

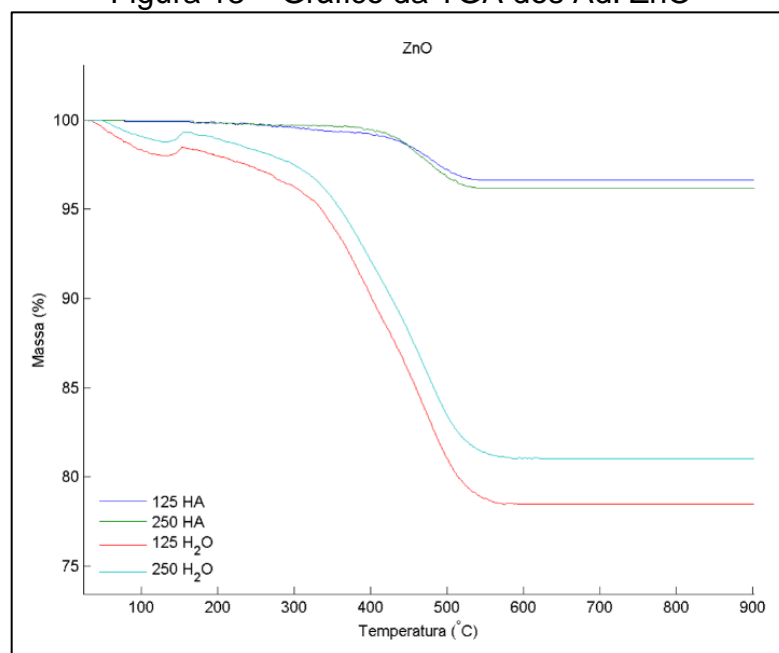
A Figura 13 representa o gráfico de TGA dos adsorventes impregnados com ZnO. Observa-se que há diferença significativa entre os adsorventes lavados com água e com ácido. Novamente, as regiões expressivas se estabelecem da mesma maneira que as demais, exceto para os adsorventes lavados com ácido, em que não

é possível identificar a zona de desidratação e desidroxilação, no entanto, a variação da massa decomposta apresenta diferença expressiva, variando entre ~5% e ~70%.

Segundo Matos (2017), o óxido de zinco é considerado uma substância termoestável e, por isso, não apresenta variação de massa quando realizada sua análise termogravimétrica.

Frente a isso, é possível inferir que esses adsorventes lavados com ácido apresentam maior concentração de ZnO em sua composição, portanto, possuem menor variação de decomposição térmica, se comportando de forma semelhante ao material termoestável. Isso não ocorre de maneira tão eficiente com os adsorventes lavados com água. Pode-se considerar que, nesse caso, a lavagem com água seria mais eficiente do que a lavagem com ácido, mas isso só poderá ser verificado através do gráfico de distribuição por tamanho de poros.

Figura 13 – Gráfico da TGA dos Ad. ZnO

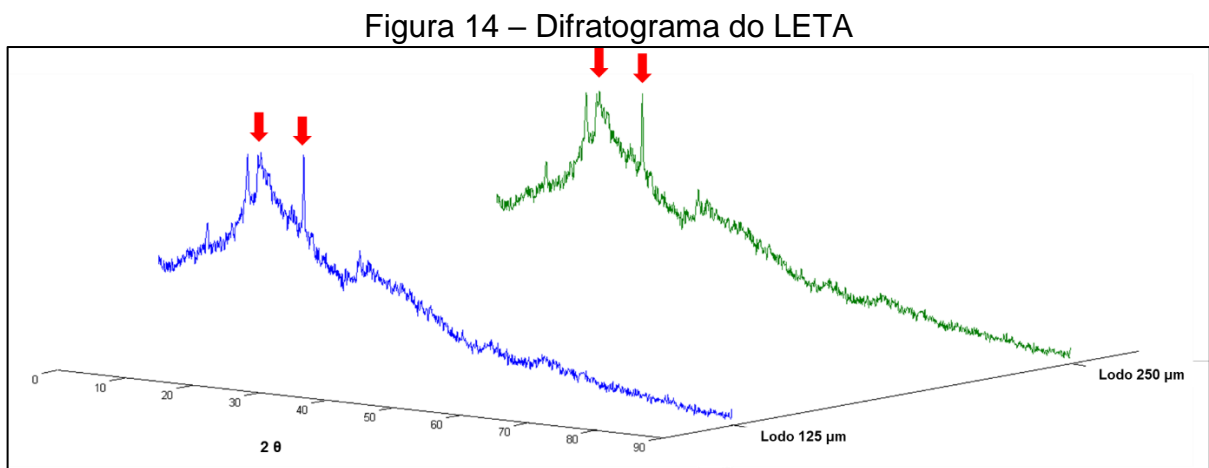


Fonte: própria autora (2019).

É válido ressaltar que, segundo Vasques (2012), a faixa de decomposição em temperaturas entre 350 °C e 600 °C, caracteriza-se pelas perdas de compostos biodegradáveis de cadeias curtas e intermediárias assim como de elementos semivoláteis. Além disso, é possível inferir que os adsorventes podem ter adsorvido compostos oxigenados presentes no ar durante o período entre o processo de pirólise e as análises feitas, sendo eles decompostos na região característica de decomposição (~400 – 600 °C).

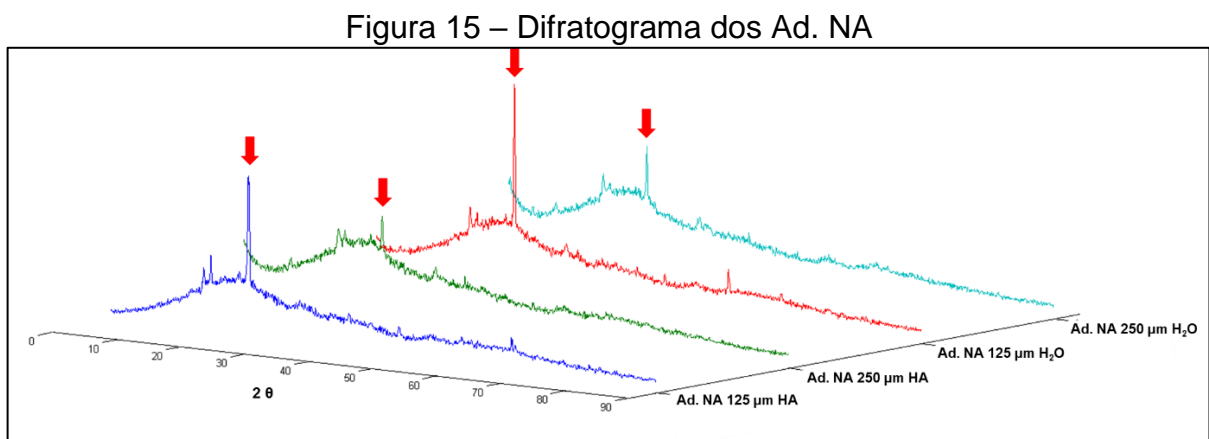
### 5.1.6 Análise de estrutura cristalina – DRX

Por meio da análise de DRX, é possível identificar a morfologia dos materiais. A Figura 14 ilustra o difratograma do material precursor e observa-se a presença de estrutura amorfa, porém, com picos representativos em aproximadamente  $20^\circ$  e  $26^\circ$  que, segundo Rajiv *et al.* (2014), representam óxidos de silício e alumínio, respectivamente.



Fonte: própria autora (2019).

Pode-se observar, a partir da Figura 15, que o processo de pirólise funcionou de maneira representativa, pois, há uma organização morfológica no material que não passou por processo de ativação química.



Fonte: própria autora (2019).

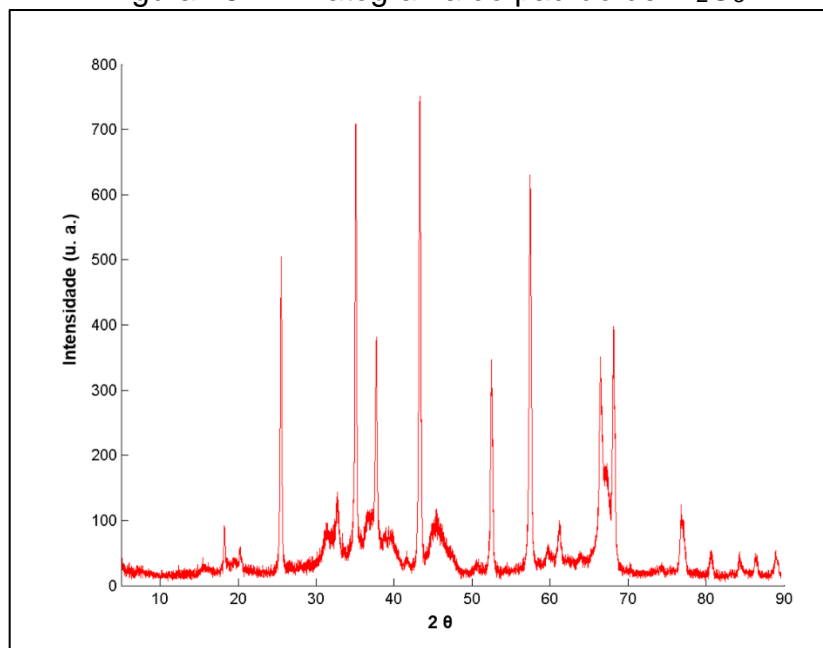
Ambos os picos presentes no LETA aparecem nos adsorventes que não passaram por nenhum processo de ativação. No entanto, nota-se que, no material de

menor diâmetro granulométrico, os sinais referentes à presença de alumínio possuem maior intensidade do que no de maior granulometria. Isso pode significar que a pirólise foi mais eficiente no material de 125  $\mu\text{m}$  do que no de 250  $\mu\text{m}$ .

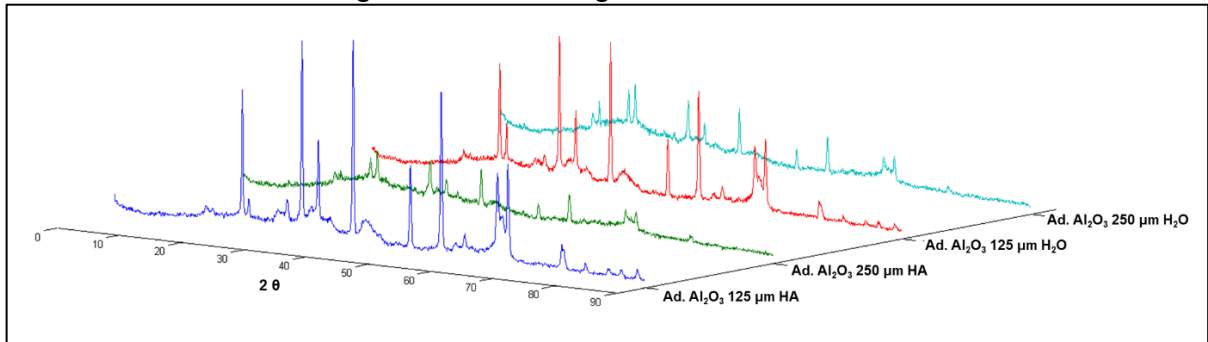
A Figura 16 representa o difratograma referente ao ativante  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para servir de padrão à análise feita nos adsorventes impregnados com esse respectivo óxido metálico (Figura 17). Pode-se observar que há sinais bastante representativos no espectro padrão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, além disso, esses sinais também aparecem em ambas as análises feitas nos adsorventes.

Nota-se que os adsorventes de menor diâmetro médio das partículas apresentam picos de intensidades semelhantes aos do padrão, o que não ocorre com os adsorventes de maior granulometria. Isso pode ser explicado devido a uma interação mais efetiva entre o metal ativante e o sólido carbonoso de menor diâmetro, possivelmente justificado pelo tamanho e disposição dos poros existentes na área superficial.

Figura 16 – Difratograma do padrão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

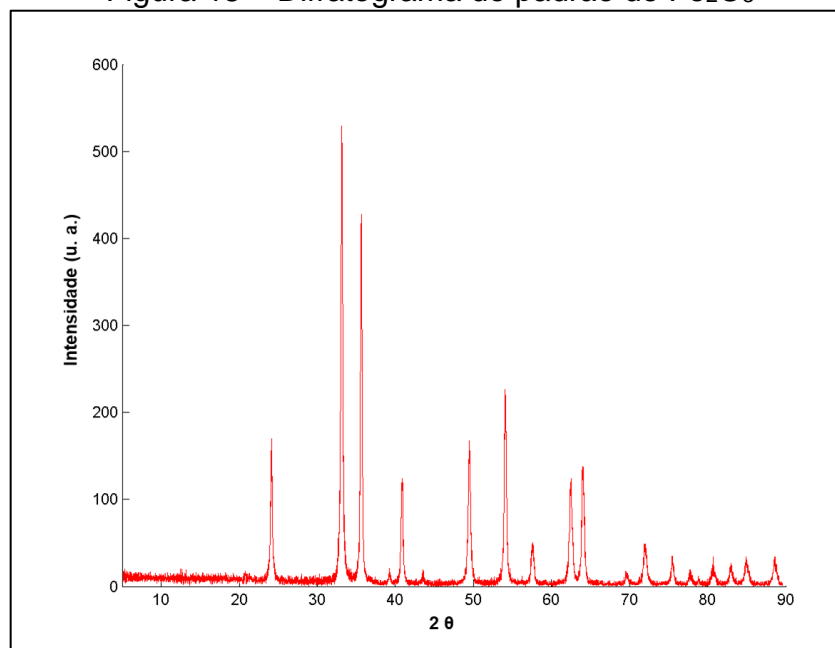


Fonte: própria autora (2019).

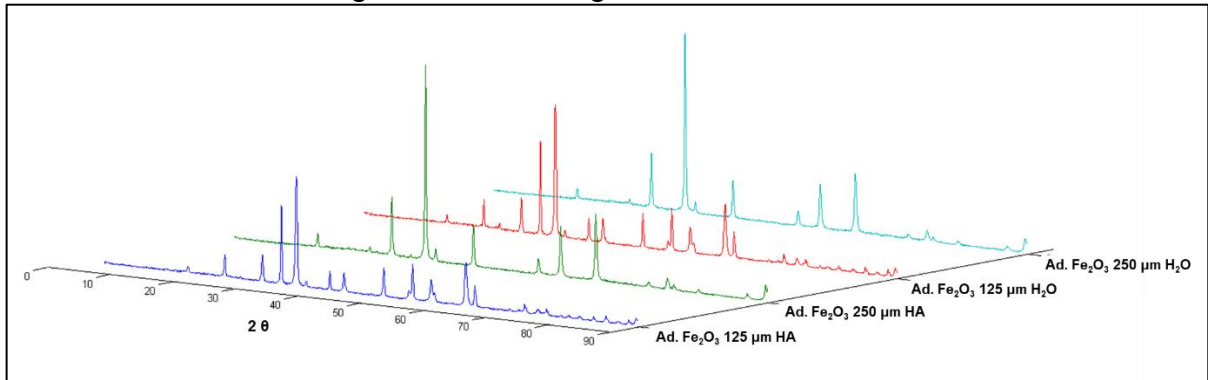
Figura 17 – Difratoograma dos Ad.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Fonte: própria autora (2019).

Observa-se que, comparando os sinais característicos do difratograma padrão de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 18), os dos gráficos referentes aos adsorventes impregnados com esse respectivo óxido metálico (Figura 19) apresentam maior intensidade nos adsorventes de maior diâmetro médio, o que difere dos materiais anteriormente apresentados. No entanto, nota-se a falta de alguns picos, presentes na imagem padrão. Isso se dá pela diferença estrutural dos adsorventes. Outra possível justificativa para a diferenciação entre os produtos de granulometrias distintas é o raio atômico dos metais complexantes, isto é, metais de maior raio atômico interagiriam melhor com o material de maior diâmetro médio de partícula.

Figura 18 – Difratoograma do padrão de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

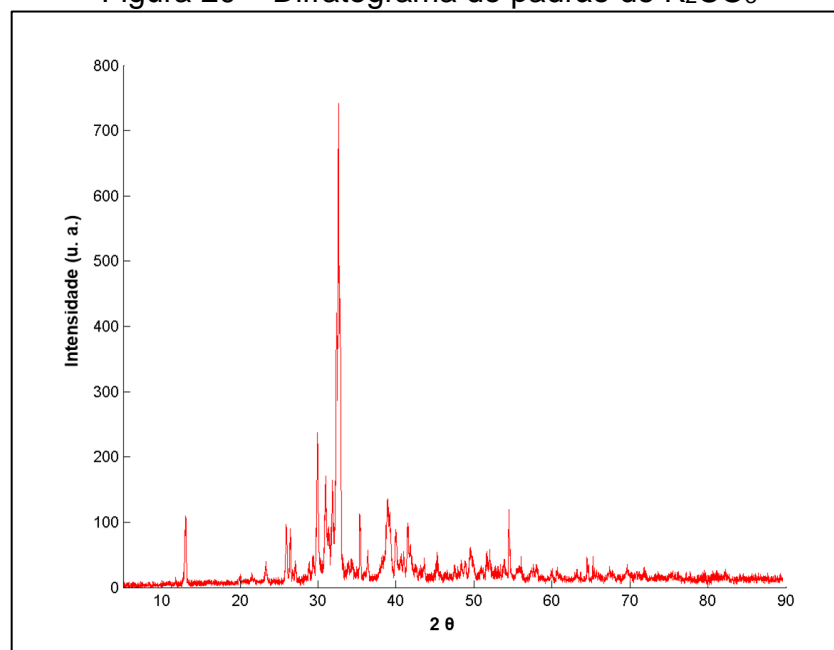
Fonte: própria autora (2019).

Figura 19 – Difratoograma dos Ad. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

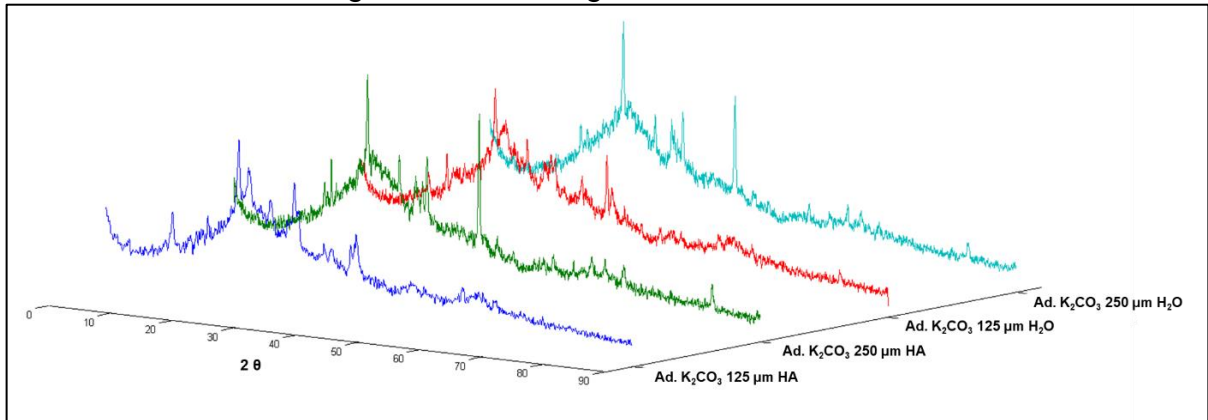
Fonte: própria autora (2019).

Como podem ser observados na Figura 21, os adsorventes ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentam estruturas amorfas, característica que pode ser relevante para a eficiência na adsorção de gases. Além disso, no difratograma padrão representado pela Figura 20, nota-se a presença de um pico expressivo em aproximadamente 33° que também aparece nos gráficos dos demais adsorventes com esse ativador, sendo referente ao potássio impregnado na superfície dos materiais carbonosos.

O desaparecimento de algumas estruturas cristalinas, representadas pela perda de picos e da conformação gráfica, podem ter ocorrido devido ao ativante ser um sal alcalino que, segundo Costa (2017), em elevadas temperaturas, pode favorecer a formação de grupos silicatos.

Figura 20 – Difratoograma do padrão de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

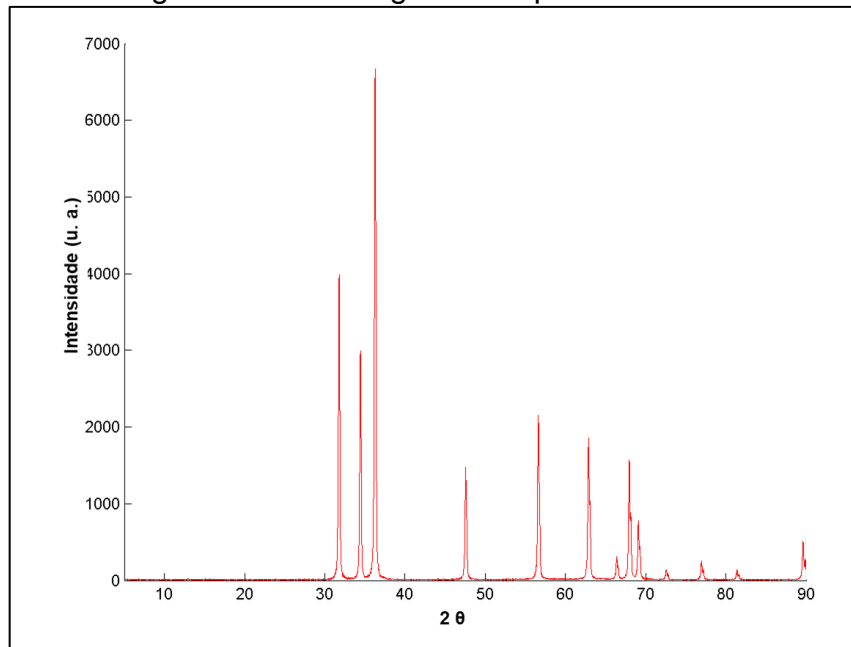
Fonte: própria autora (2019).

Figura 21 – Difratoograma dos Ad.  $K_2CO_3$ 

Fonte: própria autora (2019).

Ao contrário do que foi observado anteriormente nos demais gráficos, os difratogramas referentes aos adsorventes ativados com ZnO (Figura 23) apresentam semelhança com o gráfico padrão do óxido metálico (Figura 22), tanto em intensidade quanto em morfologia e quantidade de sinais. Isso possibilita afirmar que esse material apresentou elevada eficiência em seu processo de ativação química superficial.

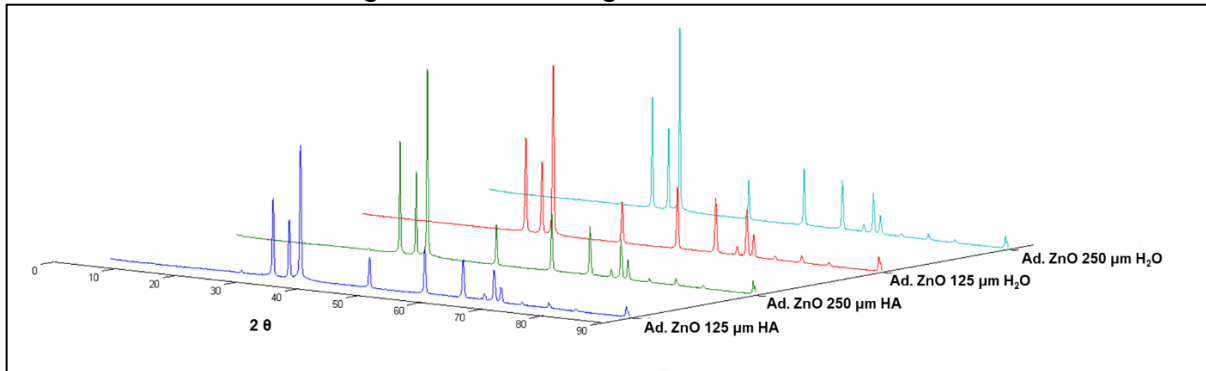
Figura 22 – Difratoograma do padrão de ZnO



Fonte: própria autora (2019).



Figura 23 – Difratoograma dos Ad. ZnO



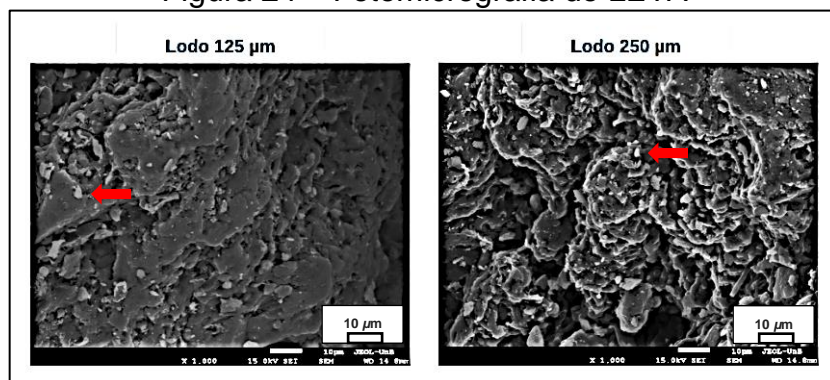
Fonte: própria autora (2019).

Uma observação importante a ser feita foi a de que não houve nenhuma diferença notória em relação ao tipo de lavagem que os adsorventes sofreram e as estruturas superficiais ativadas.

### 5.1.7 Análise morfológica – MEV

A análise morfológica realizada por meio da Microscopia Eletrônica por Varredura visa mostrar a composição de cavidades nos materiais e identificar se há alguma modificação aparente na superfície dos adsorventes após o processo de ativação química por impregnação. As fotomicrografias escolhidas para a melhor visualização das cavidades foi a de aproximação em  $10^3$  vezes.

Figura 24 – Fotomicrografia do LETA



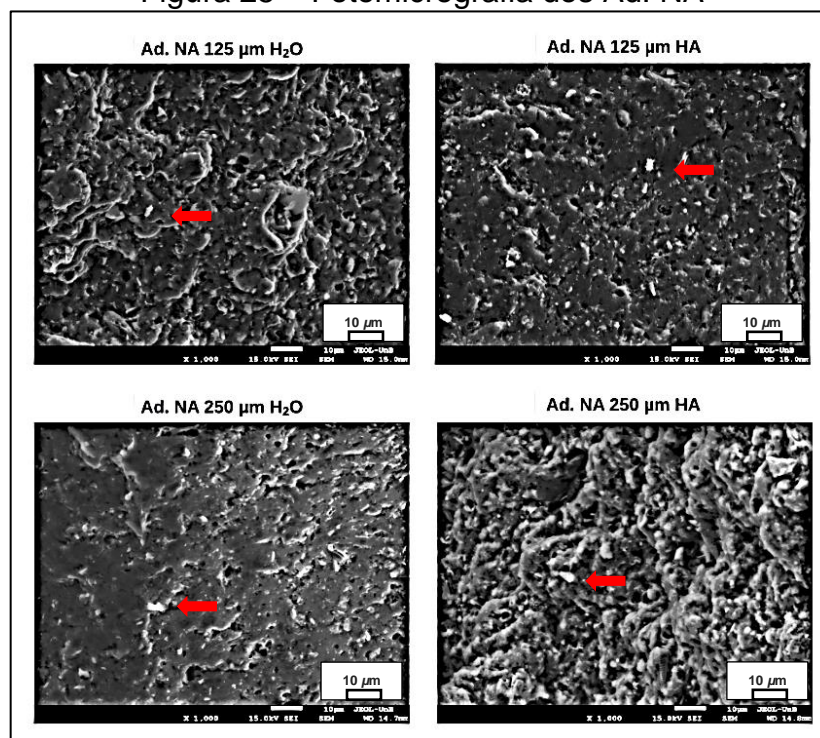
Fonte: própria autora (2019).

Pode-se observar que a MEV feita em ambas as granulometrias utilizadas de lodo (Figura 24) apresentam estruturas amorfas e a presença de partículas aglomeradas que formam uma superfície quase lisa para o LETA de menor granulometria e que apresenta algumas cavidades no de maior diâmetro de partícula.

No entanto, essas cavidades não são consideradas estruturais, pois o material ainda não foi pirolisado e, portanto, não possui superfície rígida.

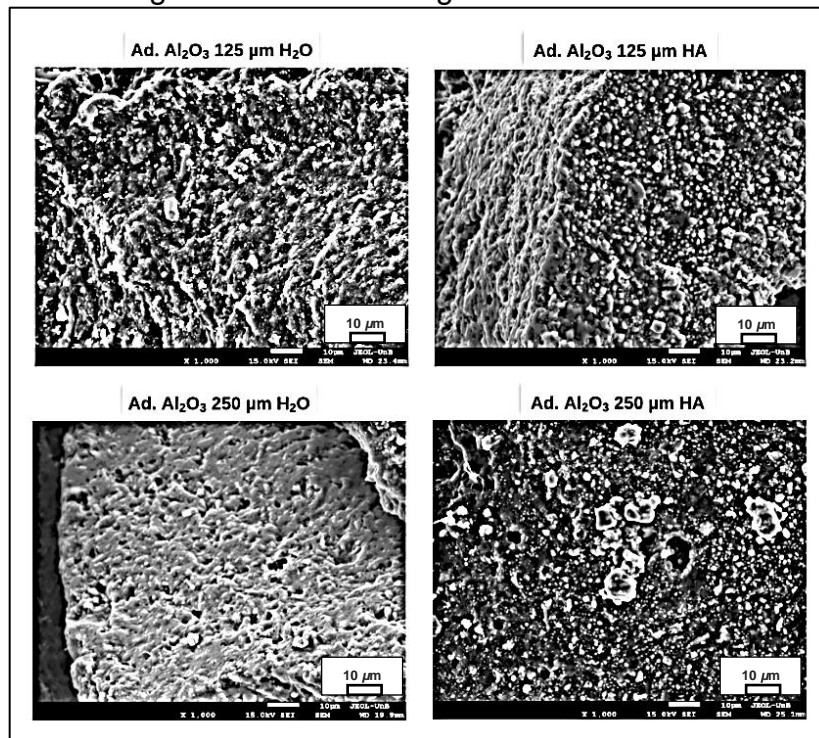
A Figura 25 ilustra as imagens aproximadas por MEV dos adsorventes que não foram ativados quimicamente. Nelas, é possível observar a formação de cavidades no material carbonoso. Além disso, nota-se a presença de alguns pontos mais claros em ambas fotomicrografias que devem ser os metais presentes no próprio material precursor, como o alumínio, que se encontram em elevada concentração no LETA.

Figura 25 – Fotomicrografia dos Ad. NA

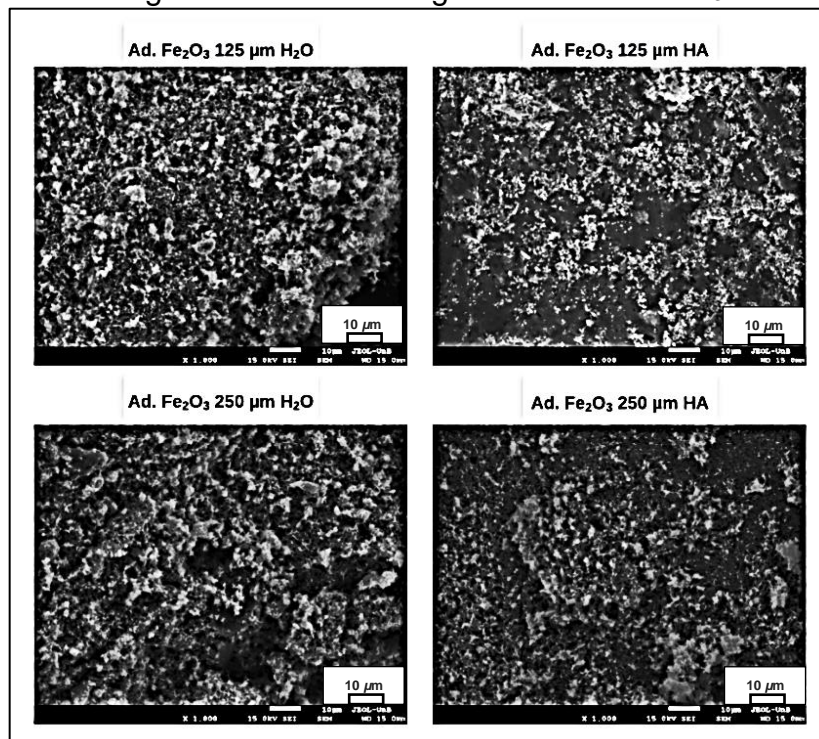


Fonte: própria autora (2019).

Observa-se que, na Figura 26, as fotomicrografias dos adsorventes ativados com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam alta formação de cavidades, sendo elas de variadas dimensões. Nota-se, também, a presença de alumínio em quase toda a superfície do sólido carbonoso e que, aparentemente, a distribuição do metal ativador ocorreu de maneira mais eficiente no adsorvente de menor granulometria.

Figura 26 – Fotomicrografia dos Ad.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Fonte: própria autora (2019).

Figura 27 – Fotomicrografia dos Ad.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

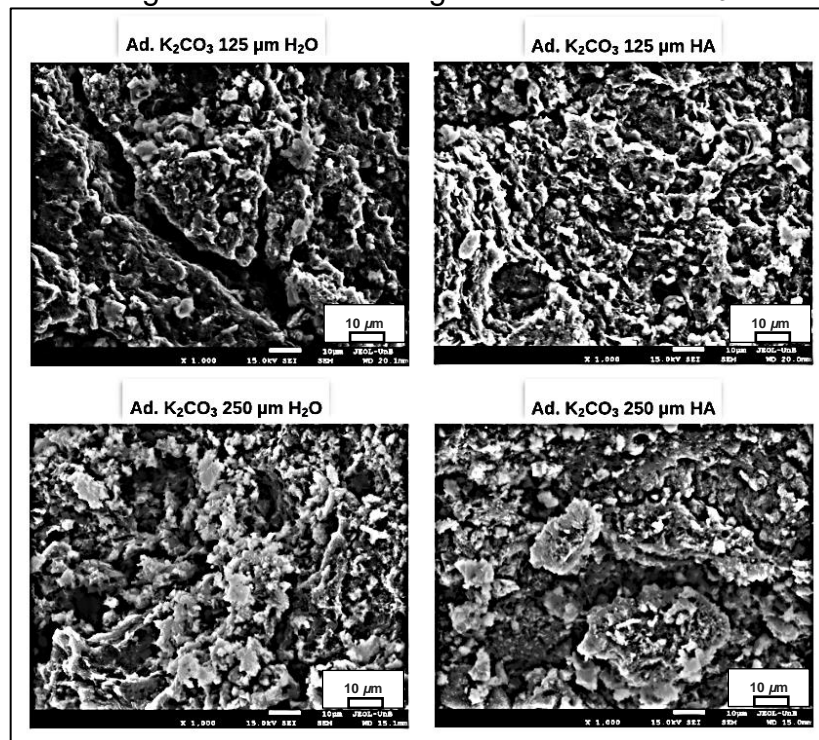
Fonte: própria autora (2019).

As fotomicrografias dos adsorventes ativados com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , representadas pela Figura 27, apresentam estrutura morfológica diferente das demais, com aparência

filamentosa. Imputa-se essa característica ao ferro utilizado como ativador desse material. Ademais, também são observados diferentes tamanhos de cavidades e a sua abundância na superfície do material carbonoso.

Observa-se que os adsorventes ativados com  $K_2CO_3$  (Figura 28) são os que apresentam maior resolução de cavidades no sólido carbonoso. No entanto, nota-se que essas cavidades são maiores, quando comparadas as dos demais materiais desenvolvidos. Isso, pode não ser muito eficiente para a captura de gases, como afirma Presotto (2014), porém, acredita-se que essas cavidades podem ser eficientes para encaminhar o adsorvato aos sítios ativos do adsorvente.

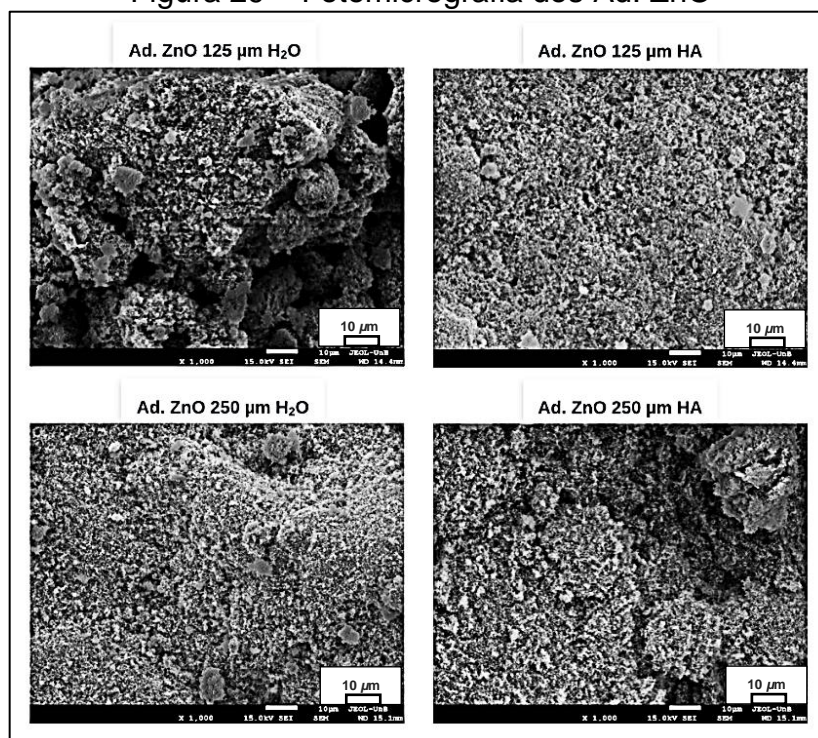
Figura 28 – Fotomicrografia dos Ad.  $K_2CO_3$



Fonte: própria autora (2019).

Para o adsorvente cuja ativação foi feita com  $ZnO$  (Figura 29), observa-se alta abundância de cavidades e são, aparentemente, pequenas quando comparadas as dos demais adsorventes desenvolvidos.

Figura 29 – Fotomicrografia dos Ad. ZnO



Fonte: própria autora (2019).

É válido ressaltar que não foi utilizado pó de ouro para essa análise, pois, devido à presença de carbono em ambas as amostras, não se julgou necessário acrescentar um material condutor, possibilitando visualizar os metais nas superfícies dos adsorventes.

Além disso, as afirmações referentes aos tamanhos das cavidades são consideradas superficiais e, por isso, foram feitos os ensaios de adsorção com  $N_2$  e azul de metileno.

#### 5.1.8 Ensaio de adsorção/dessorção com $N_2$ – BET

A partir dos resultados apresentados pelo ensaio de adsorção/dessorção com  $N_2$  e utilizando o método BET, é possível determinar a área superficial total e o diâmetro médio dos poros dos materiais adsorventes. Os resultados seguem descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados do ensaio de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> – BET

Granulometrias	Área superficial BET(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )				Diâmetro médio de Poros (Å)			
	125 µm		250 µm		125 µm		250 µm	
Lavagem	H <sub>2</sub> O	HA	H <sub>2</sub> O	HA	H <sub>2</sub> O	HA	H <sub>2</sub> O	HA
Ad. NA	108,90	101,53	29,11	20,90	30,80	30,42	33,76	33,72
Ad. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,89	63,20	51,07	45,66	30,76	30,36	33,80	33,78
Ad. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	336,00	261,20	320,10	243,70	34,90	33,36	37,50	37,88
Ad. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114,00	108,70	98,58	76,18	30,88	30,72	33,82	33,72
Ad. ZnO	82,12	70,31	61,76	48,69	30,84	30,80	33,80	33,92

Fonte: própria autora (2019).

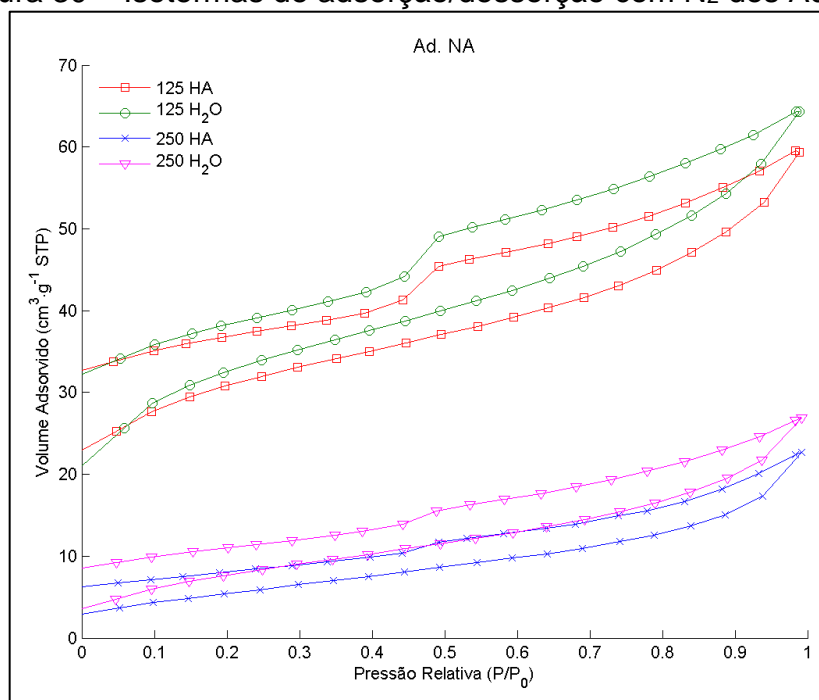
A partir da Tabela 9, devido ao diâmetro médio dos poros ser de ~30 Å, infere-se que há predominância da formação de mesoporos em ambos os materiais, isto é, poros cujo diâmetro médio é maior do que 20 Å. No entanto, apenas a análise de distribuição por tamanho de poros poderá ser determinante.

Além disso, nota-se que os adsorventes apresentam áreas superficiais mais baixas do que o esperado, com exceção daqueles ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Porém, observa-se que esses adsorventes são os que apresentam maiores diâmetros médios de poros.

Outra informação a se atentar é o fato de que não há nenhuma diferença expressiva quanto ao tipo de lavagem feita nos adsorventes. Assim, pode-se afirmar, novamente, que ambas obtiveram a mesma eficiência.

Já em relação à área superficial total dos materiais, os valores correspondentes aos adsorventes de partículas de diâmetro médio diferentes (125 µm e 250 µm) apresentam considerável discrepância, sendo exorbitante no caso dos adsorventes que não passaram por nenhum processo de ativação. Não foi encontrada explicação clara que justifique o ocorrido, sendo isso denotado a algum erro operacional, ou do sistema ou do processo de pirólise.

De acordo com a classificação determinada pela IUPAC (1994) e comparando com os resultados de Antero (2019), as isotermas de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> dos adsorventes não ativados (Figura 30) possuem características próximas às de tipo I e IV, sendo típicas para a presença de micro e mesoporos, respectivamente.

Figura 30 – Isotermas de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> dos Ad. NA

Fonte: própria autora (2019).

Ainda na Figura 30, observa-se que as curvas de adsorção e dessorção não se juntam, como esperava-se ter ocorrido. Lowell e Shields (2013) explicam que quando um adsorvente possui elevada quantidade de ultramicroporos – microporos cujo diâmetro é menor que 7 Å –, o gás levará mais tempo para preenchê-los. Dessa forma, o equilíbrio será alcançado tardiamente, a curva de dessorção será formada erroneamente, já que o processo de adsorção não haverá finalizado e, por isso, as curvas de adsorção/dessorção não se juntarão.

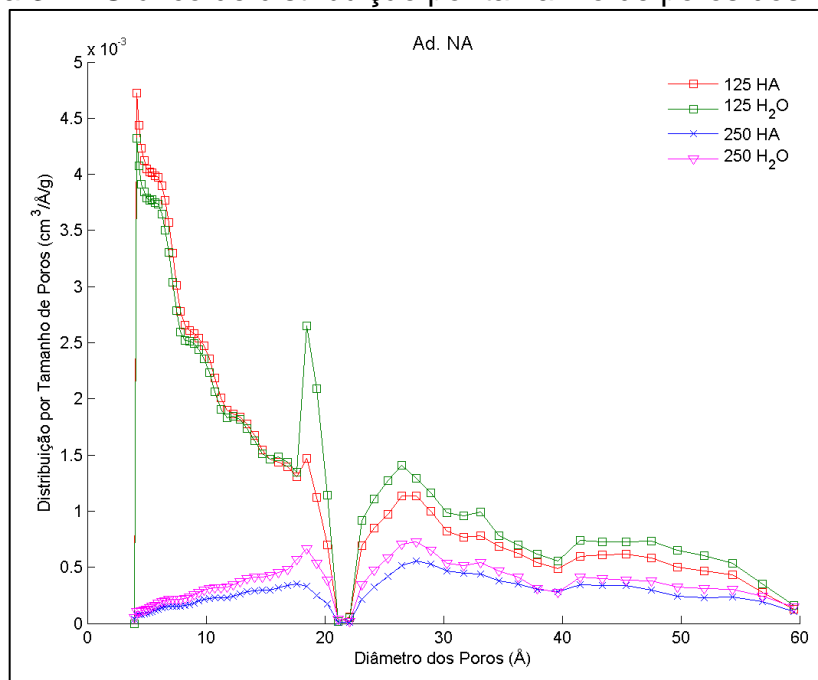
Além do tipo de isoterma ter características que as definem como intermediárias aos tipos I e IV, elas possuem tipos de histereses com classificação entre os tipos H3 e H4. Caracterizando-se os poros existentes com formato de fendas, majoritariamente, e a possível ocorrência de uma adsorção irreversível devido aos tamanhos das moléculas de N<sub>2</sub> serem próximas aos dos poros.

Outra informação possível de se observar é que os adsorventes com menor diâmetro de partícula (125 μm) apresentam maior volume de gás N<sub>2</sub> adsorvido que o de maior diâmetro (250 μm), corroborando com os dados a respeito da área superficial, apresentados na Tabela 9.

Tais informações podem ser melhor observadas a partir do gráfico de distribuição por tamanho de poros (Figura 31). Essas curvas foram geradas por

intermédio de um *software* – AUTOSORB – que utiliza um método matemático baseado na teoria da densidade funcional.

Figura 31 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. NA



Fonte: própria autora (2019).

Segundo Marciá-Agulló *et al.* (2004), esse modelo matemático utiliza simulações simplificadas do processo de adsorção e da morfologia de poros dos adsorventes. Além disso, afirmam que esse modelo não condiz com a realidade absoluta e os resultados variam de acordo com as características do adsorvente, do adsorvato e dos parâmetros do método empregado.

Ainda sobre a Figura 31, nota-se maior aglomeração nas regiões de até 20 Å, isto é, maior formação de microporos e que os adsorventes de menor partícula adsorveram maior volume de N<sub>2</sub> que nos adsorventes de maior diâmetro de partícula.

As Figuras 32 e 33 apresentam os gráficos das isotermas de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> e distribuição por tamanho de poros dos adsorventes ativados com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

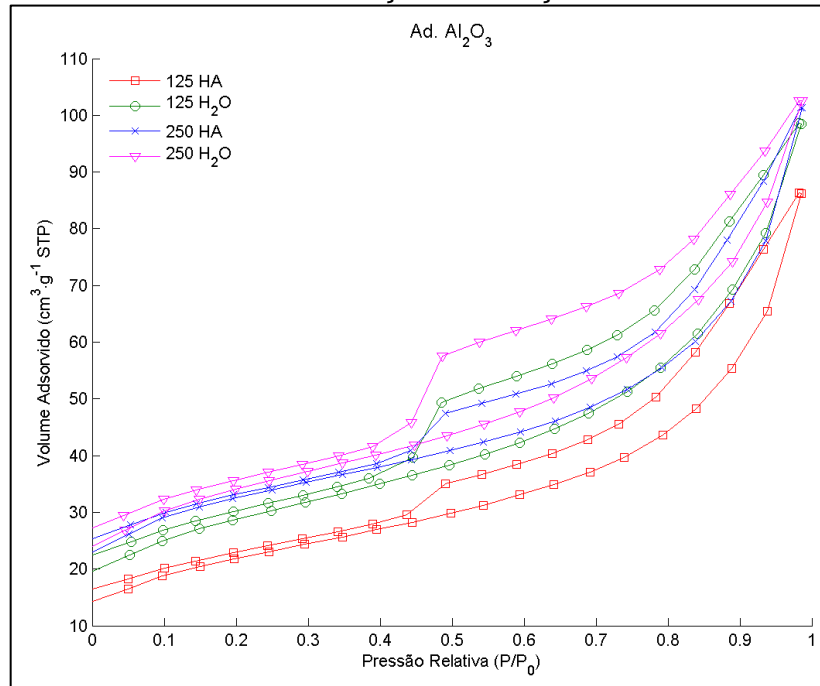
As isotermas possuem características que as classificam como de tipo IV (IUPAC, 1994), consolidando os resultados a respeito das áreas de superfície e diâmetro médio de poros desses adsorventes, dispostos na Tabela 9.

Quanto ao tipo de histerese, observam-se as inclinações das curvas de adsorção/dessorção semelhantes às do tipo H3, no entanto a largura da fenda



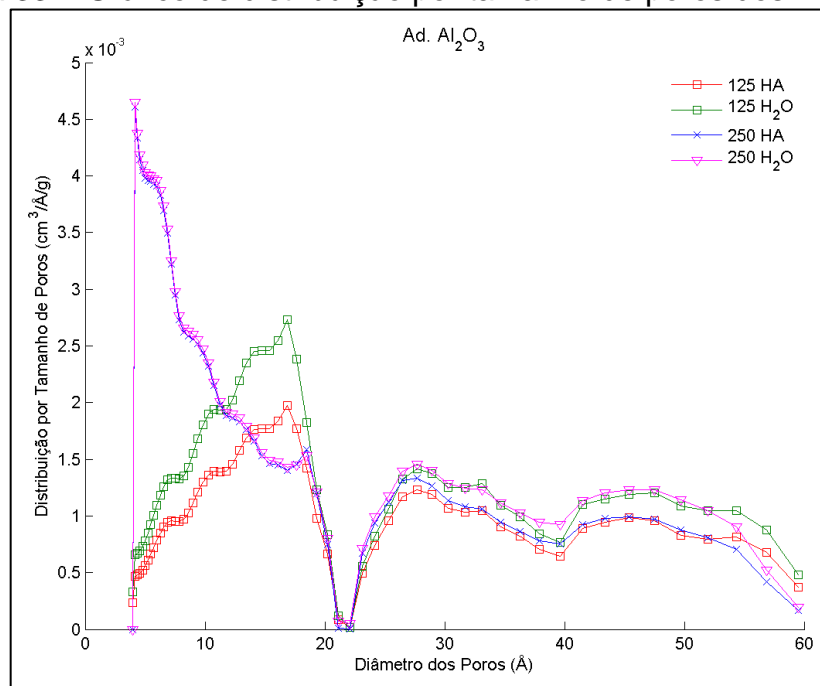
formada entre elas assemelha-se às do tipo H2. Isso significa que alguns poros presentes nesses adsorventes ativados com óxido de alumínio possuem gargalos estreitos com corpos largos e outros formatos de fendas.

Figura 32 – Isotermas de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> dos Ad. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fonte: própria autora (2019).

Figura 33 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fonte: própria autora (2019).

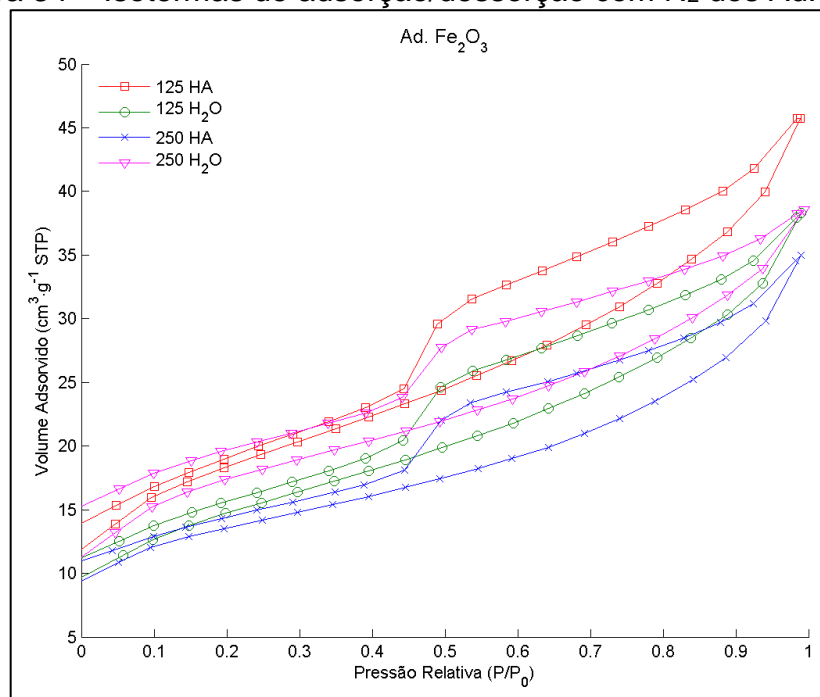
Em relação à distribuição por tamanho de poros dos adsorventes impregnados com óxido de alumínio (Figura 33), observa-se que há uma proporção semelhante entre a formação de micro e mesoporos. No entanto, os microporos dos adsorventes de maior diâmetro médio adsorveram maior volume de N<sub>2</sub>. Isso pode ser explicado pela morfologia dos poros desses materiais.

Os gráficos das isotermas de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> dos adsorventes ativados por impregnação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figuras 34) apresentam resultados semelhantes às dos Ad. NA (entre os tipos I e IV), corroborando com os dados da Tabela 9.

Os tipos de histerese foram determinados de forma semelhante ao dos adsorventes ativados com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, isto é, intermediárias aos tipos H2 e H3. Considerando, então, que seus poros possuem formatos similares – gargalo estreito com corpo largo e fendas.

Além disso, houve uma diminuição significativa quanto ao volume de gás N<sub>2</sub> adsorvido por esses materiais, confirmando os resultados apresentados na Tabela 9 a respeito da área superficial bastante reduzida dos adsorventes impregnados com óxido de ferro.

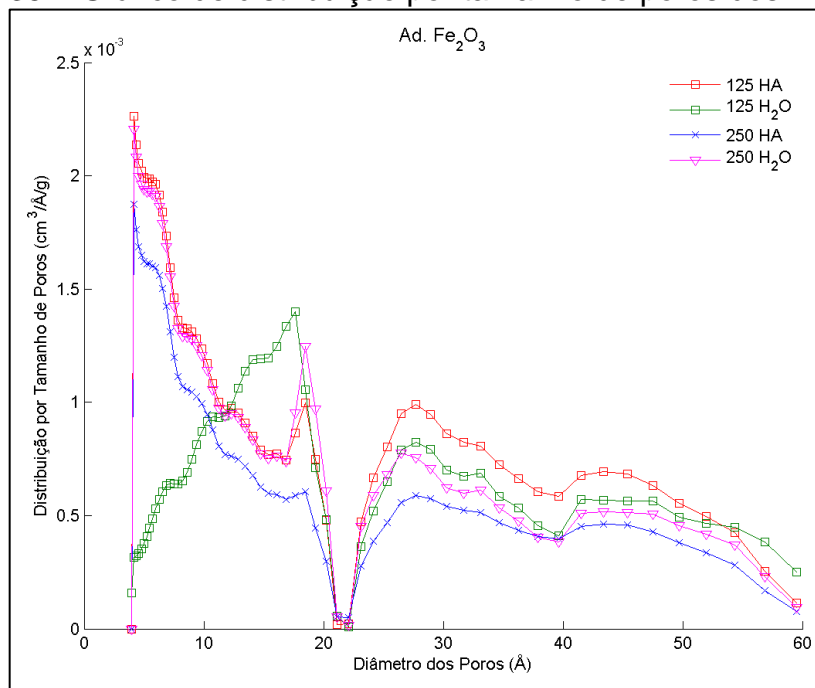
Figura 34 – Isotermas de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> dos Ad. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fonte: própria autora (2019).

Nos gráficos referentes à distribuição por tamanho de poros (Figura 35), nota-se formação majoritária de microporos em ambos adsorventes. Ademais, apenas o Ad. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 125 H<sub>2</sub>O apresentou menor eficiência quanto ao volume de N<sub>2</sub> adsorvido.

Figura 35 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

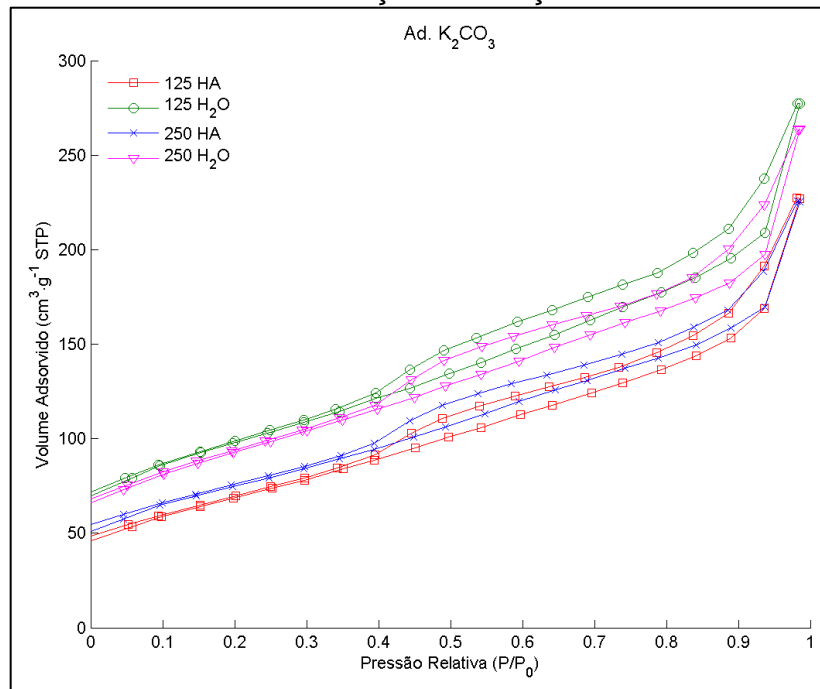


Fonte: própria autora (2019).

As isotermas de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> dos adsorventes ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Figura 36) apresentam características que as classificam como intermediária aos tipos II e IV, isto é, presença de meso e macroporos (IUPAC, 1994). O tipo de histerese pode ser classificado como de tipo H3 – apresentando poros com formato de tinteiro. Além disso, é possível determinar que esses materiais apresentam volume de N<sub>2</sub> adsorvido bastante elevado, diferentemente dos demais adsorventes.

Ainda a respeito da Figura 36, nota-se que os adsorventes que passaram por processo de lavagem com água apresentam, apesar de pequeno, maior eficiência adsortiva de gás N<sub>2</sub>.

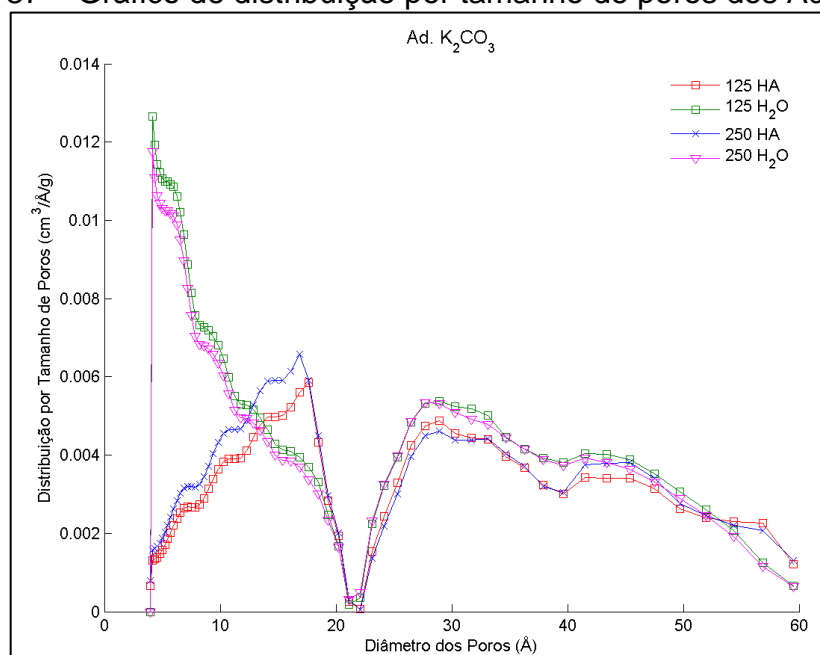
Figura 36 – Isotermas de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> dos Ad. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Fonte: própria autora (2019).

Ao analisar o gráfico de distribuição por tamanho de poros (Figura 37), nota-se similar quantidade de formação entre micro e mesoporos. Além disso, os adsorventes que foram lavados com água apresentam maior eficiência quanto ao volume de N<sub>2</sub> adsorvido pelos microporos, corroborando com o que foi observado pelas isotermas ilustradas na Figura 36.

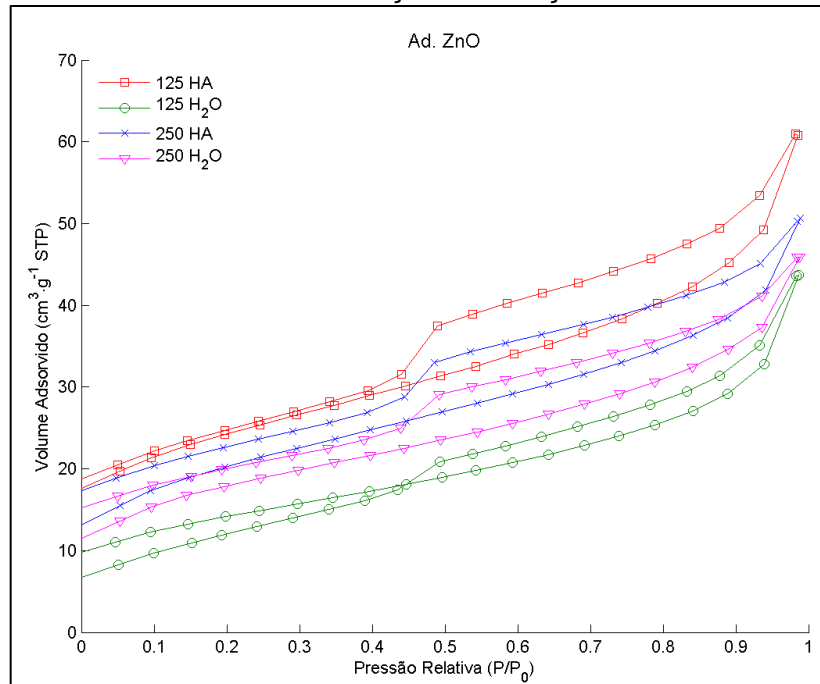
Figura 37 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Fonte: própria autora (2019).

Constata-se que as isotermas de adsorção com  $N_2$  dos adsorventes ativados com óxido de zinco (Figura 38) apresentam características que as classificam como do tipo IV, consolidando as informações a respeito das áreas superficiais e diâmetro médio de poros desses materiais. As histereses classificam-se como de tipo H3, associando-se a morfologia dos poros como sendo fendas.

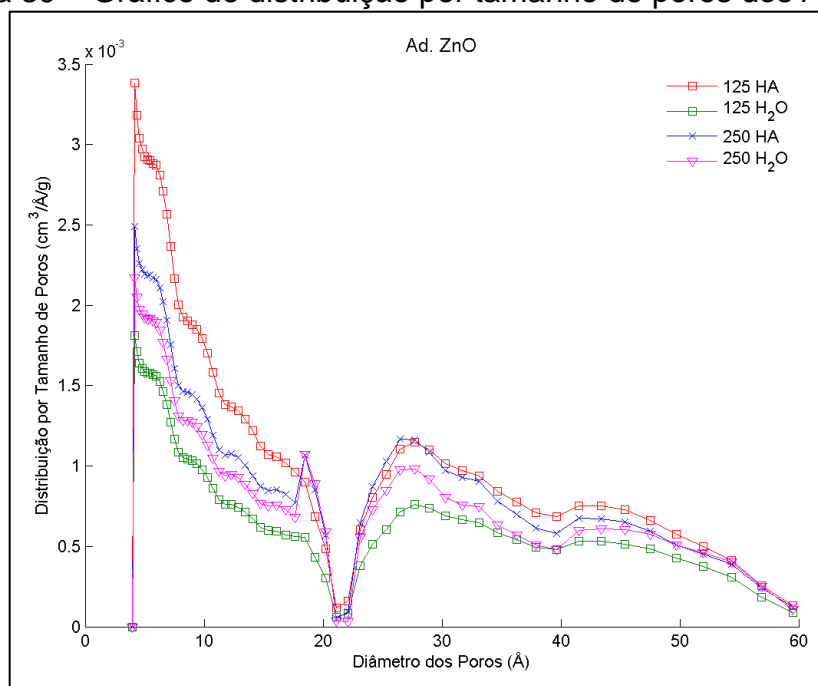
Figura 38 – Isotermas de adsorção/dessorção com  $N_2$  dos Ad. ZnO



Fonte: própria autora (2019).

Em relação ao gráfico de distribuição por tamanho de poros dos adsorventes impregnados com ZnO (Figura 39), observa-se que há formação majoritária de microporos e que ambos os adsorventes apresentam elevada adsorção de  $N_2$  pelos microporos presentes.

Figura 39 – Gráfico de distribuição por tamanho de poros dos Ad. ZnO



Fonte: própria autora (2019).

Como dito anteriormente, as isotermas realizadas a partir de um modelo de adsorção em multicamadas não condizem com o preenchimento dos poros de tamanhos reduzidos (PRAUCHNER, 2016).

Apesar de as isotermas, através da análise das histereses, apresentarem informações a respeito da morfologia majoritária dos poros presentes, em ambas foram observadas formação de aproximadamente 40% de microporos. No entanto, não foi isso o observado nos gráficos de distribuição por tamanho de poros, em que todos os adsorventes apresentaram alta formação de microporos, assim como desejado.

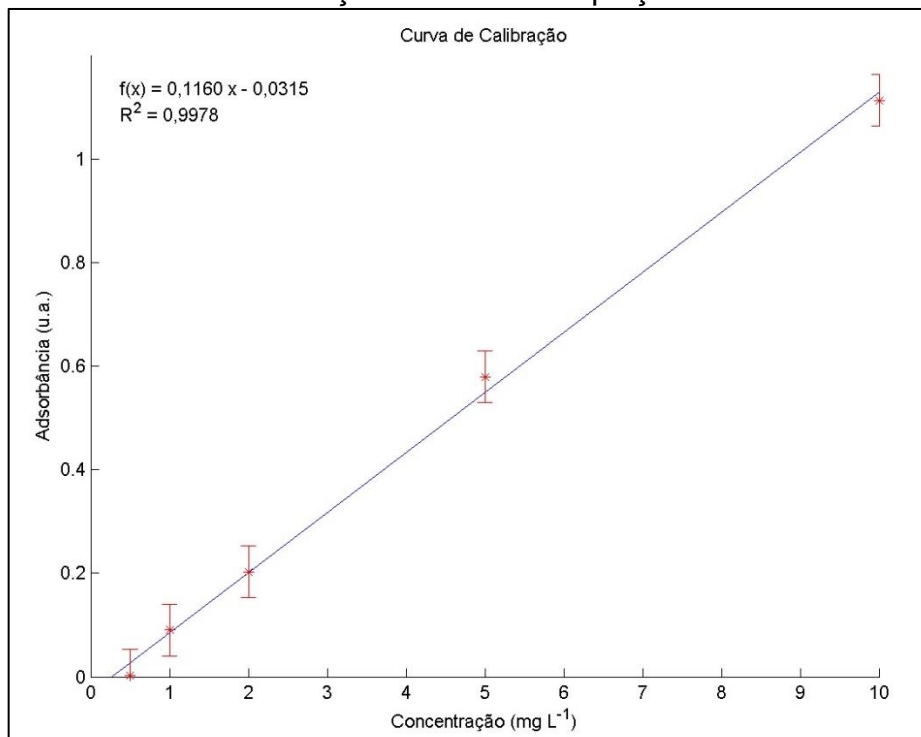
Ademais, é válido ressaltar que o equipamento utilizado possuía limitações as quais limitavam a acuraria de resultados que apresentavam valores maiores do que 60 Å. Por essa razão, os gráficos de distribuição por tamanho de poros se limitou a esse valor e não apresentou a quantificação real de meso e macroporos possivelmente presentes.

### 5.1.9 Ensaio de adsorção com azul de metileno

Visando comprovar a presença majoritária de microporos nos adsorventes produzidos, fez-se o ensaio de adsorção com azul de metileno. Como dito anteriormente, a molécula desse indicador é considerada grande e, por esse motivo, é adsorvida apenas em meso e macroporos. Dessa forma, pode-se inferir que, comprovada a presença de poros nos adsorventes, quanto maior a concentração adsorvida, maior será a presença de meso e macroporos; analogamente, quanto menor for sua adsorção, maior será a formação de microporos nos sólidos.

A partir da curva de calibração (Figura 40) foi possível determinar a equação da reta:  $f(x) = ax + b$ , em que a absorbância estará em função da concentração de equilíbrio, sendo  $a$  o coeficiente angular e  $b$  o linear. Dessa forma, substituindo  $f(x)$  pelas absorbâncias referentes ao comprimento de onda estipulado – 645 nm –, determinou-se as concentrações finais ( $C_f$ ) das soluções.

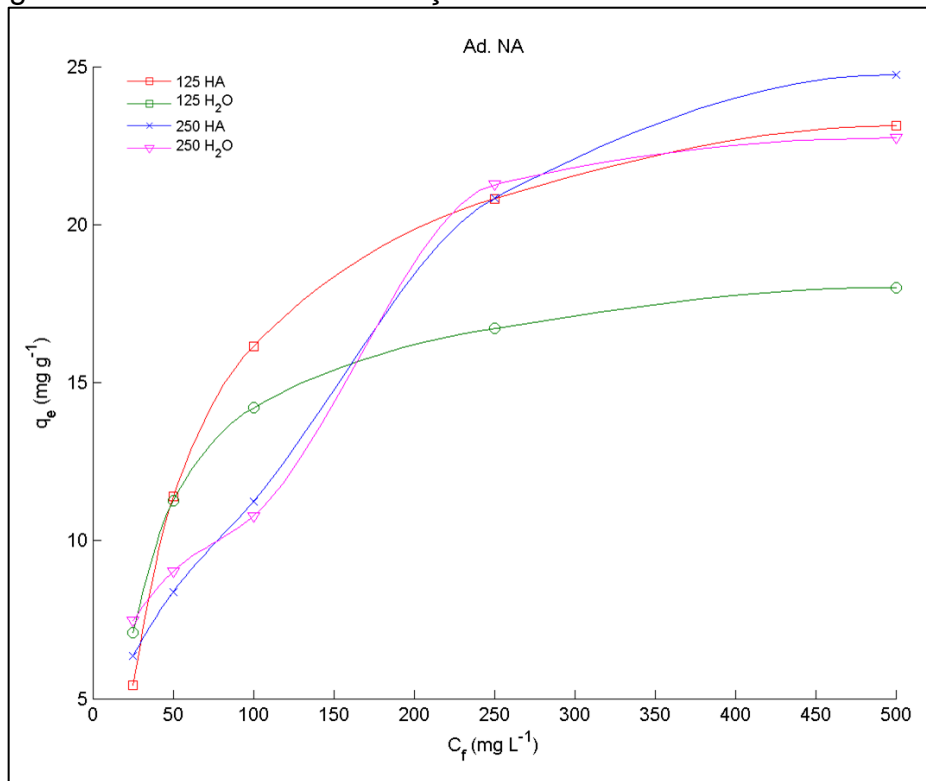
Figura 40 – Curva de calibração contendo a equação da reta e seu erro ( $R^2$ )



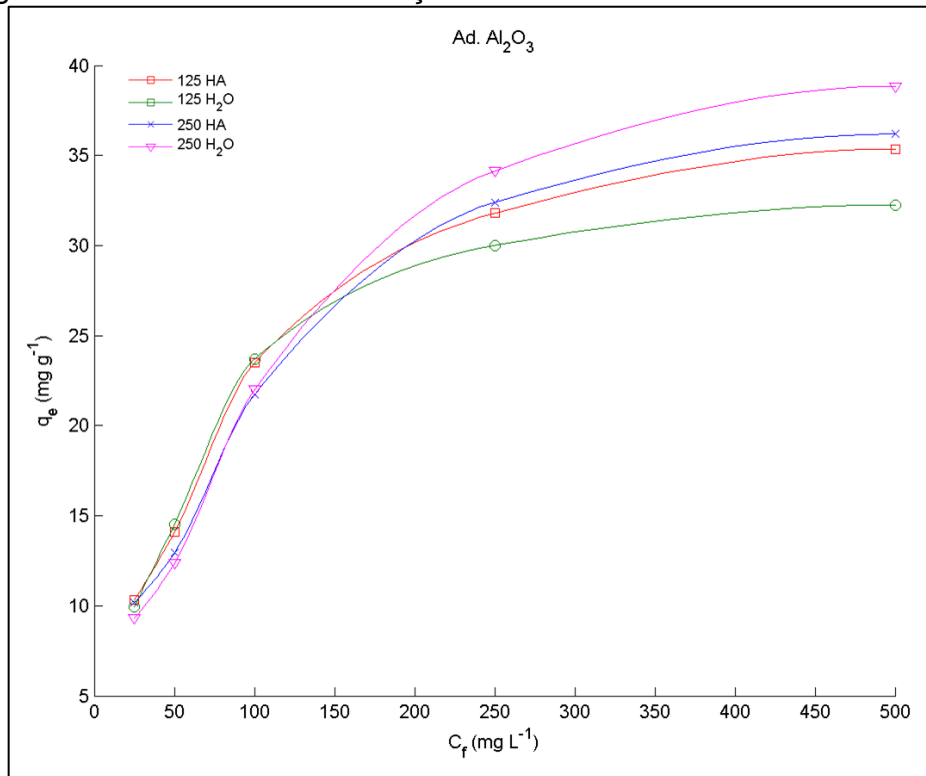
Fonte: própria autora (2019).

A partir dos dados adquiridos, ao substituir na Equação 23, pôde-se calcular a quantidade de soluto adsorvida ( $q_e$ ) em cada material adsorvente e plotar as isotermas de adsorção nos gráficos ilustrados nas Figuras 41 a 45.

Figura 41 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. NA



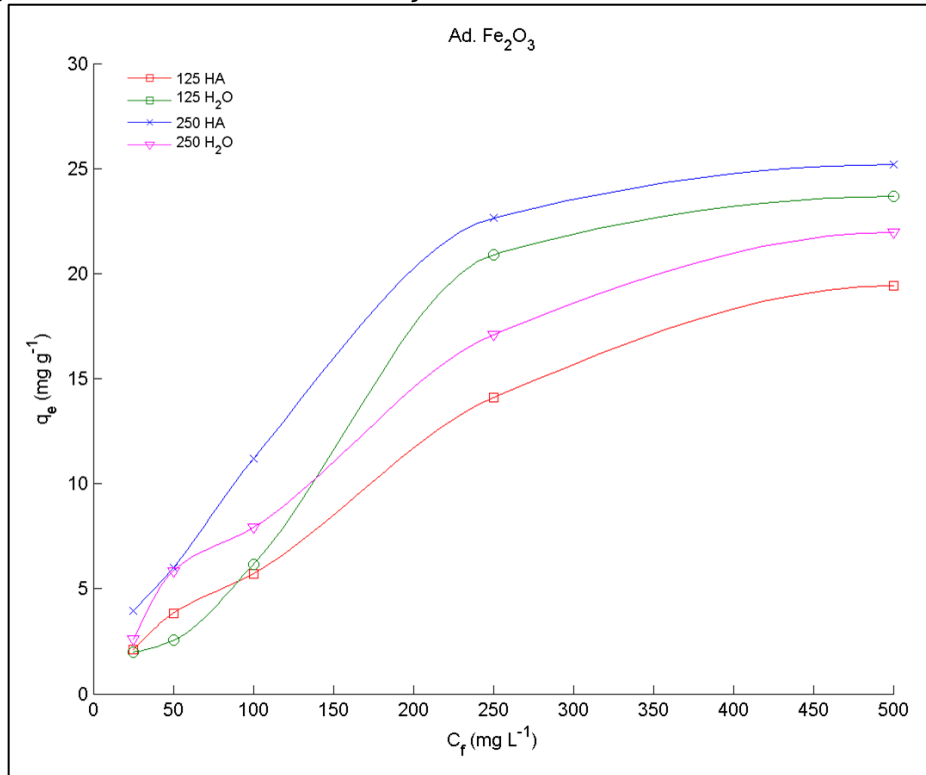
Fonte: própria autora (2019).

Figura 42 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fonte: própria autora (2019).

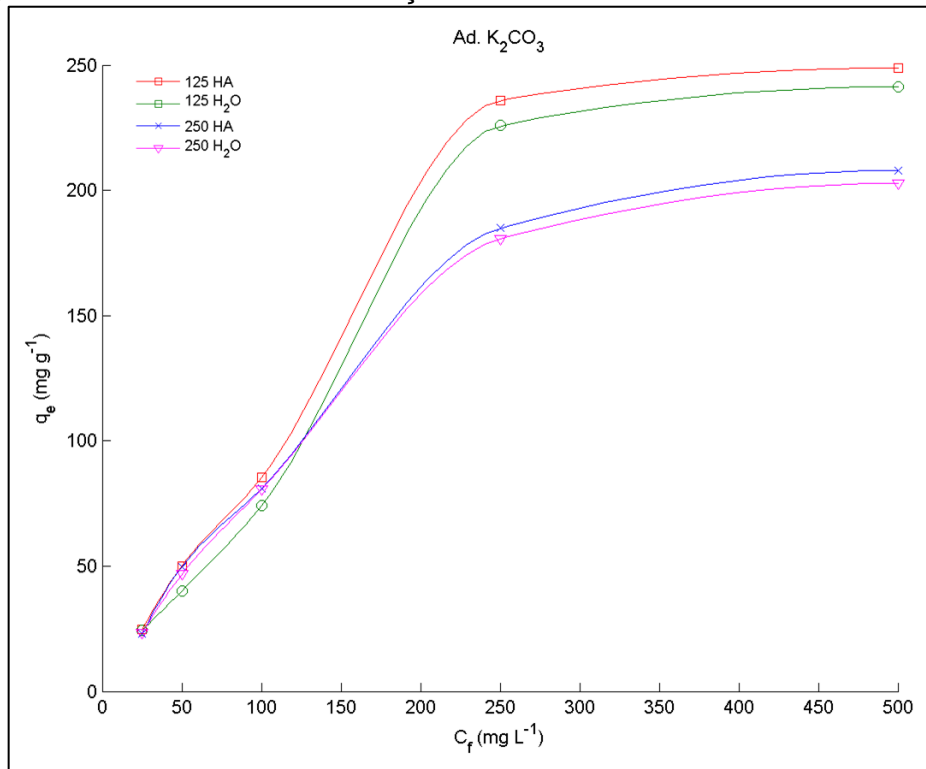


Figura 43 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



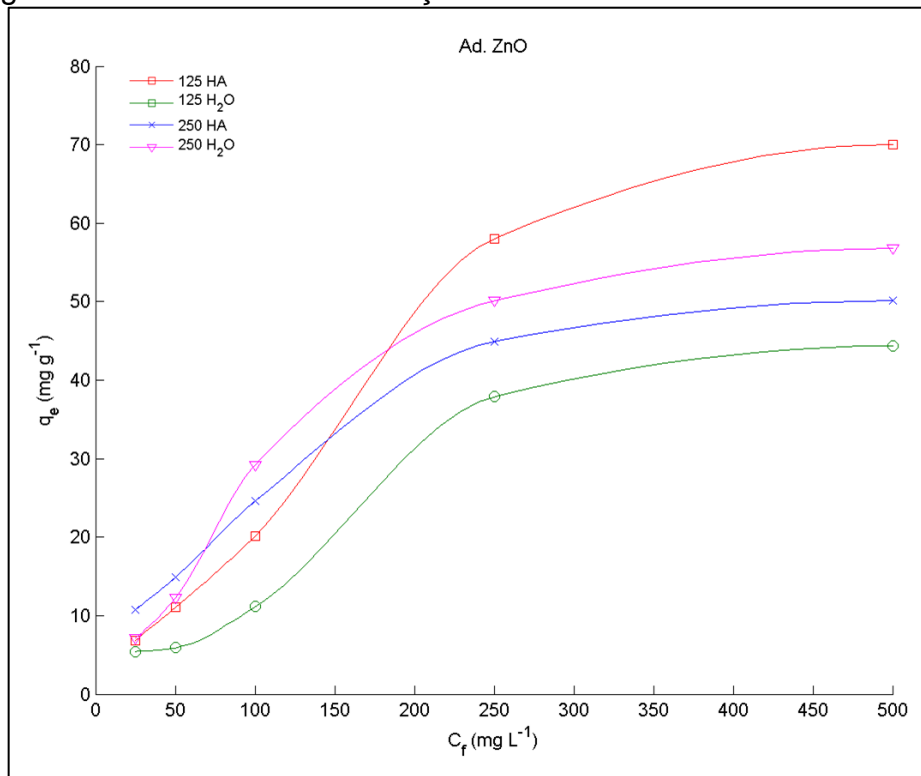
Fonte: própria autora (2019).

Figura 44 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Fonte: própria autora (2019).

Figura 45 – Isotermas de adsorção com azul de metileno dos Ad. ZnO



Fonte: própria autora (2019).

Ao linearizar as curvas segundo as equações de Langmuir e Freundlich (Equações 24 e 25, respectivamente), foi possível determinar a quantidade máxima adsorvida ( $q_{m\acute{a}x}$ ), as constantes de Langmuir ( $K_L$ ) e de Freundlich ( $K_F$ ), os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e a constante relacionada à heterogeneidade da superfície do sólido ( $n$ ) para cada adsorvente desenvolvido. Os resultados encontram-se dispostos na Tabela 10.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_L C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Equação 24})$$

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 25})$$

Nota-se que, comparado aos demais adsorventes, o Ad.  $K_2CO_3$  apresentou maior adsorção do azul de metileno, corroborando com sua elevada área superficial, calculada pelo ensaio de adsorção/dessorção de  $N_2$ .

Observando-se os resultados para o Ad. ZnO, foi possível notar que os adsorventes lavados com ácido apresentaram eficiência adsortiva menor, quando

comparados aos lavados com água. Isso pode ser explicado ao confrontar os resultados obtidos pela análise termogravimétrica desses adsorventes, em que se denotou a maior decomposição dos Ad. ZnO H<sub>2</sub>O à eficiência na desobstrução dos poros em relação ao agente ativador.

Tabela 10 – Resultados do ensaio de adsorção com azul de metileno

Adsorventes	Langmuir			Freundlich			
	q <sub>máx</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	
NA	125 HA	34,6223	0,0078	0,9727	2,1932	1,6094	0,8780
	125 H <sub>2</sub> O	20,3308	0,2210	0,9918	3,4067	3,2235	0,8871
	250 HA	22,4725	0,0146	0,9320	2,0826	1,3150	0,9846
	250 H <sub>2</sub> O	19,9801	0,0214	0,8502	2,4368	1,8730	0,9472
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125 HA	38,8631	0,0138	0,9757	2,3297	2,7652	0,9528
	125 H <sub>2</sub> O	37,7710	0,0140	0,9901	2,4896	3,0571	0,9243
	250 HA	37,3461	0,0139	0,9468	2,2041	2,4009	0,9656
	250 H <sub>2</sub> O	41,8177	0,0108	0,9587	1,9657	1,8548	0,9668
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125 HA	26,1936	0,0034	0,9927	1,3157	0,1863	0,9907
	125 H <sub>2</sub> O	29,1490	0,0027	0,9165	1,0700	0,0856	0,9547
	250 HA	32,6581	0,0053	0,9817	1,5111	0,4866	0,9706
	250 H <sub>2</sub> O	42,3766	0,0027	0,9844	1,4205	0,3126	0,9719
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	125 HA	748,2187	0,0014	0,9972	1,2301	2,0016	0,9640
	125 H <sub>2</sub> O	407,3715	0,0025	0,9859	1,1981	1,6514	0,9655
	250 HA	592,9184	0,0017	0,9937	1,3304	2,3881	0,9651
	250 H <sub>2</sub> O	472,1036	0,0021	0,9981	1,3411	2,4089	0,9687
ZnO	125 HA	32,7611	0,0028	0,9831	1,2000	0,4568	0,9781
	125 H <sub>2</sub> O	101,8928	0,0069	0,8235	1,2421	0,3272	0,9375
	250 HA	53,8879	0,0094	0,9660	1,8099	1,8310	0,9749
	250 H <sub>2</sub> O	127,1956	0,0024	0,9897	1,3754	0,7769	0,9462

Fonte: própria autora (2019).

Outro fator interessante a se notar é de que o valor do R<sup>2</sup> dos dois modelos apresentaram um bom ajuste aos dados, porém os melhores foram aqueles estipulados pelas isotermas de Langmuir. Isso significa que a adsorção ocorreu, majoritariamente, em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, onde cada sítio foi responsável pela adsorção de somente uma molécula de corante, como infere a teoria de Langmuir. No entanto, por apresentarem valores muito próximos, infere-se que também ocorra adsorção em multicamadas com interações entre as moléculas de adsorvato e a parte da superfície do adsorvente que é heterogênea, como afirma Freundlich (DOTTO *et al.*, 2011).

## 6 CONCLUSÃO

A partir das análises de química superficial (EDX), composição química (ICP-OES), estabilidade térmica (TGA), cristalinidade (DRX) e estrutura morfológica (MEV), determinou-se que o processo de ativação química por impregnação foi bem sucedido em todos os adsorventes, sendo os de ZnO considerados os mais eficientes nesse quesito. Além disso, em ambos os materiais a ativação ocorreu de forma mais expressiva nos de menor diâmetro de partícula e os tipos de lavagem apresentaram diferença considerável apenas para os adsorventes ativados com óxido de zinco.

O ensaio de adsorção com N<sub>2</sub> determinou que os adsorventes apresentam formação majoritária de micro e mesoporos, além de possuírem morfologias semelhantes – formato de tinteiro e de fendas. Já os resultados do ensaio de adsorção com azul de metileno apresentaram concordância com a teoria de Langmuir, que era o esperado para adsorventes quimicamente ativados.

Considerando que, na literatura, partículas de ZnO e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> já foram testadas em colunas adsorptivas de gás sulfídrico, obtendo-se excelentes resultados, é possível afirmar que os adsorventes ativados com esses óxidos metálicos serão bastante eficientes na remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás. Dessa forma, espera-se a formação de sulfetos metálicos sólidos em suas superfícies.

Ainda, ao comparar a química dos elementos Ferro e Alumínio assim como a reação de seus óxidos com o H<sub>2</sub>S, pode-se equiparar suas funcionalidades adsorptivas em relação a esse gás e, com isso, prever que os adsorventes ativados por impregnação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também serão eficientes.

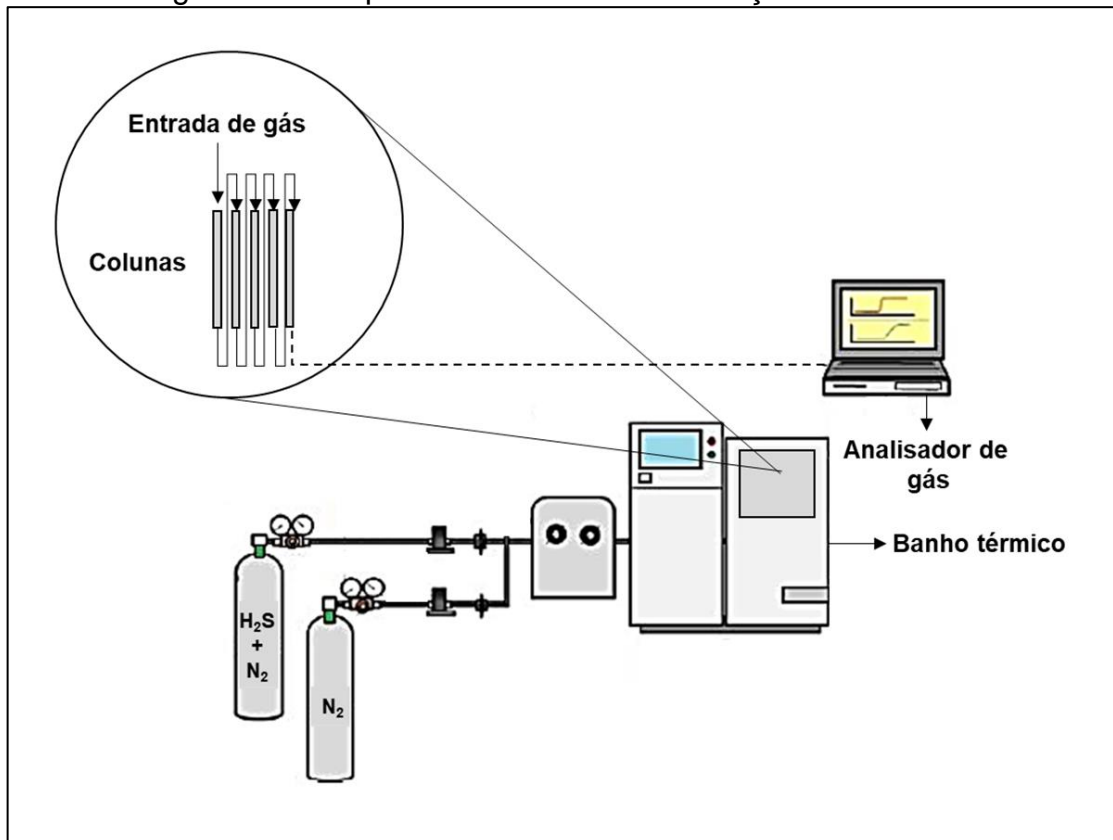
## 7 TRABALHOS FUTUROS

Os adsorventes desenvolvidos serão testados em colunas adsorptivas dispostas em leito fixo (Figura 46) e variando-se alguns parâmetros – como diâmetro e altura do leito, temperatura e concentração de soluto na fase gasosa – para, assim, construir suas isotermas e determinar a eficiência real, em concentração, de  $\text{H}_2\text{S}$  adsorvido.

A partir dos testes iniciais, será possível determinar o produto desenvolvido que tenha melhor desempenho como adsorvente de gás sulfídrico e alterar as proporções utilizadas no processo de ativação química por impregnação, a fim de aumentar sua eficiência e torná-lo economicamente viável.

Posteriormente, os materiais adsorventes escolhidos serão testados em misturas gasosas, simulando as proporções de um biogás gerado em ETE. Com isso, será possível determinar o comportamento dos adsorventes frente a uma competição entre gases oxidantes –  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  – que compõem o biogás e estabelecer a seletividade dos adsorventes desenvolvidos.

Figura 46 – Esquema do sistema de adsorção em leito fixo



Fonte: própria autora (2019).

## REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. *A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Wiley Online Library***, v. 3, n. 1, 2009.

ACHON, C. L.; CORDEIRO, J. S. Destinação e disposição final de lodo grado em ETA – Leio 12.305/2010. In: **XIX Exposição de Experiências Municipais de Saneamento**. Poços de Caldas, ASSEMAE, 2015.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Electrical aspects of surface chemistry. **Physical chemistry of surfaces***, Nove lorque, *Wiley-Interscience Publication*, v. 6, 1997.

AKSU, Zümriye. *Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. **Biochemical Engineering Journal***, Turquia, Elsevier, v. 7, n. 1, 2001.

ALMEIDA, A. C. M.; PEDRO, R. J.; CORSO, C. R. Remoção de corante têxtil por turfa nativa através de adsorção em diferentes concentrações hidrogeniônicas. **Arquivos do Instituto Biológico: Scielo**, v. 71, 2004.

ANDRADE NETO, Cícero Onofre. **Sistemas simples para tratamento de esgotos sanitários: experiência brasileira**. Rio de Janeiro: ABES, 1997.

ANDREOLI, C. V. *et al.* Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. **Biblioteca Virtual em Saúde**, Curitiba: ABES, 2001.

ANTERO, R. V. P. *et al.* *A new approach to obtain mesoporous-activated carbono via hydrothermal carbonization of Brazilian Cerrado biomass combined with physical activation fos bisphenol-A removal. **Chemical Engineering Communications: Taylor & Francis Online***, 2019.

ANTUNES, R.; MANO, A. P. Odores em estações de tratamento de águas residuais. In: **Congresso da Água: Água Qualidade de toda a Vida**. Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, 2004.

ARAUJO, Diego Eurides. **Remoção de fluoretos em amostras de água utilizando lodo de ETA como adsorvente**. 115 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Ambiental, UFSCAR, Sorocaba, 2016.

ARAÚJO, Nayonara Karolynne Costa. Estudo da eficiência dos adsorventes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para remoção de BTX presente em água contaminada com gasolina. 111 f. Dissertação – Centro de Ciências Exatas e da Terra, UFRGN, 2016.

BATISTA, Lucilene Ferreira. **Lodos gerados nas estações de tratamento de esgotos no Distrito Federal: um estudo de sua aptidão para o condicionamento, utilização e disposição final**. 214 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2015.

BRUNO, P. *et al.* *Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. **Waste Management***, Elsevier, v. 27, n. 4, 2007.

CAESB – **Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal**. Disponível em <<https://www.caesb.df.gov.br/empresa/a-caesb.html>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira *et al.* Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte. **Revista Árvore**, Viçosa, Scielo, v. 37, n. 6, 2013.

CARUSO, F. *et al.* ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 91, 2017.

CARVALHO, K. Q.; PASSING, F. H.; KREUTZ, C. **Tratamento de efluentes**. 1 ed. Curitiba: UTFPR, 2011.

CCE – CENTRO PARA A CONSERVAÇÃO DE ENERGIA. Guia técnico de biogás. **Amadora**, Portugal, Scielo, 2000.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios**. V. 5, 2 ed. Belo Horizonte, Scielo, 2007.

COELHO, Suani Teixeira *et al.* A conversão da fonte renovável biogás em energia. In: **Congresso Brasileiro de Planejamento Energético**. 2006.

COPPOLA, G.; PAPIRELLO, D. *Biogas cleaning: activated carbon regeneration for H<sub>2</sub>S removal*. **Clean Technologies**, MDPI, v. 1, n. 40-57, 2018.

CORREIA, Jeferson. **Preparação, caracterização e aplicação de adsorvente carbonoso preparado a partir da pirólise de fibras têxteis**. 124 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2017.

COSTA, Mark Shannon Le Pettit. **Desenvolvimento de um composto adsorvente argila/carbono a partir do resíduo da clarificação do óleo de soja**. 85 f. Dissertação – Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2017.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. **Energy & fuels**, Birmingham (UK), Copyright American Chemical Society, v. 18, n. 2, 2004.

DEUBLEIN, Dieter; STEINHAUSER, Angelika. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. **Embrapa Solos (CNPS)**, São Carlos, BDPA, 2002.

DONATO, Danilo Barros. **Métodos de amostragem e de determinação do teor de umidade da madeira em tora**. 71 f. Dissertação – Departamento de Ciência Florestal, Universidade de Viçosa, 2013.

DOTTO, G. L. *et al.* Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, 2011.

EPA - *United States Environmental Protection Agency. Guide to Field Storage of Biosolids and Other Organic By-Products Used in Agriculture and for Soil Resource Management.* Washington: EPA, 2000.

EPA - *United States Environmental Protection Agency. Odor and corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment plants.* Washington: EPA, 1985.

EPA - *United States Environmental Protection Agency. Toxicological review of Hydrogen Sulfide. In support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS).* Washington: EPA, 2003.

FAROON, O. *et al.* **Toxicological Profile for Cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US)**, Atlanta, 2012.

FERREIRA FILHO, Sidney Seckler; ALÉM SOBRINHO, P. Considerações sobre o tratamento de despejos líquidos gerados em estações de tratamento de água. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, USP, v. 3, n. 4, 1998.

FOUST, Alan S. *et al.* **Princípios das Operações Unitárias.** 2. ed. Guanabara: Editora Guanabara Dois, 1982.

FRANCISCHETTI, Jaqueline Zago. **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas.** 202 f. Tese – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2010.

FRANCO, Ana Paula. **Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana *in natura* e impregnada com zeólita.** 186 f. Tese – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2009.

FROEHLICH, Paulo Leandro; MOURA, Angela B. D. Carvão vegetal: propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Tecnologia e Tendência**, Feevale, v. 9, n. 1, 2014.

GLÓRIA, Roberto Meireles. **Estudo dos processos de formação, acumulação, emissão e oxidação de sulfeto de hidrogênio em reatores UASB tratando esgotos domésticos.** 65 f. Dissertação - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2009.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações Unitárias:** volume 4. 1ª ed. São Paulo: Reynaldo Gomide, 1988.

GONÇALVES, Aloysio S. *et al.* Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água. **Biblioteca Virtual em Saúde**, Rio de Janeiro, ABES, 1999.



GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. *Odour measurements for sewage treatment works*. **Water research**, Elsevier, v. 35, n. 3, 2001.

HOPPEN, Carlos. *et al.* Co-disposição de lodo centrifugado de Estação de Tratamento de Água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental. **Cerâmica**, Scielo, 2005.

HOSTERT, Leandro. **Caracterização de catalisadores Cu-K<sub>2</sub>O/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M = Ce, La e Al):** pela técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

IUPAC. *Characterization of porous solids*, **Pure Applied Chemistry**, n. 66, 1994.  
JEON, E-C.; SON, H-K.; SA, J-H. *Emission characteristics and factors of selected odorous compounds at a wastewater treatment plant*. **Sensors**, v. 9, n. 1, 2009.

JU, Dong-Jin *et al.* *Biosorption characteristics of reactive dye onto dried activated sludge*. **Water Practice and Technology**, IWA Publishing, v. 1, n. 3, 2006.

KARGI, F.; CIKLA, S. *Biosorption of zinc (II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms*. **Enzyme and Microbial Technology**, Elsevier, v. 38, n. 5, 2006.

KETCHUM JR, L. H.; HIGGINS, T. E. *Automation of phosphorus removal systems*. **Journal Water Pollution Control Federation**, Wiley, 1980.

KOHL, Arthur L.; NIELSEN, Richard. **Gas Purification**. 5. ed. Houston, Texas: Gulf Professional Publishing, 1997.

KRONOS INTERNATIONAL, Inc. *Eliminatio de l'hydrogène sulfuré dans le biogaz*. **Kronos ecochem**, Kronosecochem, v. 5, n. 1, 2012.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. *Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon*. **Journal of hazardous materials**, Elsevier, v. 134, n. 1-3, 2006.

LAGUNA ACHON, C.; CORDEIRO, J. S. Gerenciamento de lodo de ETAs: remoção de água livre através de leitos de secagem e lagoas. **Biblioteca Virtual em Saúde**, Joinville, ABES, 2003.

LEONEL, H. M. *et al.* Logística verde e a destinação do lodo de ETA e de ETE: uma abordagem teórica. In: **V Congresso f Industrial Management and Aeronautical Technology**, São José dos Campos, FATEC-SJC, 2018.

LIMA, L. S. *et al.* Recuperação e reaproveitamento da mistura de carvão ativado e terras diatomáceas usada em processos de purificação de xaropes. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n.5, 2017.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. 1. Ed. 2 Vol. Springer Science & Business Media, 2013.

LUPATINI, G. *et al.* Monitoramento de odores de estação de tratamento de esgoto anaeróbio em Quatro Barras/PR. In: **24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Curitiba, ABES, 2007.

MAINIER, Fernando B.; VIOLA, Eliana Delaidi Monteiro. O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o meio ambiente. In: **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, Resende, Rio de Janeiro, AEDB, 2005.

MARCIÁ-AGULLÓ, J. A.; *et al.* *Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs chemical activation*. **Carbon**. Elsevier, v. 42, n. 7, 2004.

MATOS, J. R. **Aplicações da Termogravimetria**. 2017. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4115041/mod\\_resource/content/1/TG-DTG-aplica%C3%A7%C3%B5es%20-%20GABRIELb.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4115041/mod_resource/content/1/TG-DTG-aplica%C3%A7%C3%B5es%20-%20GABRIELb.pdf)> Acessado em 23 Mai. 2019.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. **EMBRAPA Meio Ambiente: Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna, Scielo, v. 312, 2000.

MERCADO, Alvaro Guzmán. **Remoção de sulfeto de hidrogênio de biogás em instalação piloto com óxido de ferro**. 150 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Ambiental, UFSC, 2010.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5 ed. 1 vol. McGraw Hill Brasil, 2015.

MORAIS, L. C. *et al.* *Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process*. **Water Research**, Elsevier, v. 33, n. 4, 1999.

MOREIRA, Ricardo Cosme Arraes *et al.* Estudo geoquímico da disposição de lodo de estação de tratamento de água em área degradada. **Química Nova**, Brasília, v. 32, n. 8, 2009.

MUCHE, Helmut; ZIMMERMAN, Harald. **Purification of biogás: Operation procedures for gas desulphurization**. Alemanha: Vieweg, 1985.

MÜLLER, M. *et al.* Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro com análise morfológica e química do produto final. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 35, n. 1, 2014.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 166 f. Tese – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2010.

NACIMENTO, Ronaldo Ferreira *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. *Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes.* **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier v. 270, n. 2, 2004.

OLIVEIRA, M. C. *et al.* Um estudo termodinâmico da corrosão dos aços carbono pelo sulfeto de hidrogênio - explorando conceitos de equilíbrio químico. **Química Nova**, Scielo, v. 41, n. 5, 2018.

OLIVEIRA, Sílvia da Cunha. **Estudo da funcionalização da superfície de carbonos ativados com grupos básicos nitrogenados visando à separação de CO<sub>2</sub> a partir de misturas gasosas.** 113 f. Dissertação – Instituto de Química, UnB, 2017.

ÓRFÃO, José Melo *et al.* *Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons: influence of pH.* **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 296, n. 2, 2006.

OTERO, M. *et al.* *Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges.* **Biochemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 15, n. 1, 2003.

PAIVA, Géssica Roberta Rodrigues *et al.* Eficiência bactericida e caracterização de carvão ativado impregnado com metais em filtros domésticos. In: **VII Mostra Interna de Trabalhos de Iniciação Científica**, UniCesumar Pesquisa, n. 6, 2014.

PENA, Eliosio Queiroz *et al.* Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minério de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 4, n. 4, 2008.

PEREIRA, Elaine Inácio. **Produção de Carvão Ativado a Partir de Diferentes Precursores Utilizando FeCl<sub>3</sub> Como Agente Ativante.** 90 f. Dissertação – Instituto de Química. Universidade Federal de Lavras, 2010.

PLANASA – BRASIL. **Plano Nacional de Saneamento Básico.** Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2013.

PRAUCHNER, M. J.; *et al.* *Tailoring biomass-based activated carbon for CH<sub>4</sub> storage by combining chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or ZnCl<sub>2</sub> and physical activation with CO<sub>2</sub>.* **Carbon**. Elsevier, v. 110, 2016.

PRESOTTO, Amanda Braga Teixeira. **Estudo do Controle de Emissões de Sulfeto de Hidrogênio em Sistema de Tratamento Anaeróbio de Esgoto Doméstico Através de Adsorção em Carvão.** 111 f. Dissertação – Instituto de Recursos Naturais. Universidade Federal de Itajubá, 2014.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. *Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon.* **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, ACS Publications, v. 11, n. 4, 1972.

RAJIV Wallace *et al.* *Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: Investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture.* **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 237, 2014.

RICHTER, Carlos A. **Tratamento de lodos de estações de tratamento de água.** São Paulo: Blucher, 2001.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. *Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw.* **Water research**, Elsevier, v. 36, n. 11, 2002.

ROTHMAN, Harry; BAJAY, Sergio V.; ROSILLO-CALLE, Frank. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira.** Campinas: Unicamp, 2005.

SÁNCHEZ-HERVÁS, J. M.; OTERO, J.; RUIZ, E. *A study on sulphidation and regeneration of Z-Sorb III sorbent for H<sub>2</sub>S removal from simulated ELCOGAS IGCC syngas.* **Chemical engineering science**, Elsevier, v. 60, n. 11, 2005.

SAMPAIO, Carlos Danilo Cavalcante. **Uso de adsorvente à base de lodo biológico na remoção de sulfeto de hidrogênio de corrente gasosa.** 79 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, USP – São Carlos, 2015.

SCINTAG Inc. **Providing solutions to your diffraction needs – Chapter 7: Basics of X-ray diffraction.** 10040 Bubb Road Cupertino, CA 95014: USA, 1999.

SILVA, Alcione Batista. **Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados.** 132 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2007.

SILVA, A. P. J.; ISAAC, R. L. Adensamento por gravidade de lodo de ETA gerado em decantador convencional e decantador laminar. **Biblioteca Virtual em Saúde**, México, FEMISCA, 2002.

SILVA, Clarice Carvalho. **Proposta de biodigestor anaeróbio para a co-digestão dos lodos gerados na ETE Brasília Norte e resíduos sólidos urbanos.** 94 f. Monografia – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2016.

SILVA, Francisco Raimundo. **Avaliação da eficiência de blendas de biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água (ETA) na adsorção de soluções de azul de metileno.** 108 f. Dissertação – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

SILVA, Marcio Luis Busi; Mezzari, Melissa Paola. Tratamento e purificação de biogás. **Embrapa Suínos e Aves.** Capítulo de livro científico: ALICE, cap. IV, 2019.

SITTHIKHANKAEW, Russamee *et al.* *Comparative study of hydrogen sulfide adsorption by using alkaline impregnated activated carbons for hot fuel gas purification.* **Energy Procedia**, Elsevier, v. 9, 2011.

SOUZA, Cláudio Leite. **Estudo das rotas de formação, transporte e consumo dos gases metano e sulfeto de hidrogênio resultantes do tratamento de esgoto doméstico em reatores UASB**. 147 f. Tese – Departamento de Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

SULZER – Portal Tratamento de Água. **Destinação Final de Lodos de ETAs e ETEs**. Publicado em 19 Jan. 2017. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/destinacao-final-de-lodos-de-et-as-e-et-es/>>. Acesso em: 21 Maio 2019.

SUN, G.; XU, X. *Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 36, n. 3, 1997.

SZARBLEWSKI, M. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; MACHADO, E. L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, UNISC, n. 1, 2012.

TARTARI, R., *et al.* Lodo gerado na estação de tratamento de água Tamanduá, Foz do Iguaçu, PR, como aditivo em argilas para cerâmica vermelha. Parte I: Caracterização do lodo e de argilas do terceiro planalto paranaense. **Cerâmica**: Scielo, v. 57, 2011.

TCHOBANOGLUS, George; BURTON, Franklin; STENSEL, H. David. *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. **Journal American Water Works Association**, Elsevier, v. 95, n. 5, 2003.

TOLEDO, Bautista I. *et al.* *Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry*. **Environmental Science & Technology**, ACS Publications, v. 39, n. 16, 2005.

TRAN, H. N. *et al.* *Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review*. **Water Research**. Elsevier, v. 120, 2017.

TREYBAL, Robert E. **Mass - Transfer Operation**. 3. ed. Malásia: McGraw – Hill Book Company, 1980.

TSAI, J-H.; JENG, F-T.; CHENG, H-L. *Removal of H<sub>2</sub>S from exhaust gas by use of alkaline activated carbon*. **Adsorption**, Springer Link, v. 7, n. 4, 2001.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. *Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Elsevier, v. 76, n. 1-2, 2006.

TSUTUYA, Milton Tomoyuqui HIRATA, Angelica Yumi. Aproveitamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água do estado de São Paulo. **Biblioteca Virtual em Saúde**, João pessoa, ABES, 2001.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. 130 f. Tese – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

VERSIANI, Betina Maciel. **Desempenho de um reator UASB submetido a diferentes condições operacionais tratando esgotos sanitários do campus da UFRJ**. 88 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

VIEIRA, G. E. G. *et al.* Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, 2014.

VON SPERLING, Marcos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. **Biblioteca Virtual em Saúde**, Belo Horizonte, CEPIS, v. 2, 1996.

WIERTEL, M.; SUROWIEC Z.; GAC, W. *The Synthesis and Properties of High Surface Area Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials*. **Acta Physica Polonica A, Seminar**, v. 119, n. 1, 2011.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. *Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions*. **Separation and Purification Technology**, Elsevier, v. 52, n. 3, 2007.