

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCIANE LEMOS DO PRADO

UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO PIROLISADO COMO ADSORVENTE DE
AMÔNIO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

CURITIBA

2018

LUCIANE LEMOS DO PRADO

UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO PIROLISADO COMO ADSORVENTE DE
AMÔNIO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente, do Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Maria Cristina Borba Braga
Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta

CURITIBA

2018

P896u

Prado, Luciane Lemos do
Utilização de lodo de esgoto pirolisado como adsorvente de amônio de lixiviado de aterro sanitário / Luciane Lemos do Prado.
- Curitiba, 2018.
68 p.: il.,

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo.

Orientador: Vander De Freitas Melo
Coorientadora: Maria Cristina Borba Braga
Coorientador: Antônio Carlos Vargas Motta

1. Aterro sanitário - lixiviação. 2. Lodo de esgoto. 3. Adsorção. 4. Pirólise. I. Melo, Vander De Freitas. II. Braga, Maria Cristina Borba. III. Motta, Antônio Carlos Vargas. IV. Título. V. Universidade Federal do Paraná.

CDU 631.879.2

TERMO DE APROVAÇÃO



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRARIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIAS DO SOLO -
40001016014P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LUCIANE LEMOS DO PRADO** intitulada: **Utilização de lodo de esgoto pirolisado como adsorvente de amônio de lixiviado de aterro sanitário**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 18 de Dezembro de 2018.

VANDER DE FREITAS MELO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ELOANA JANICE BONFLEUR

Avaliador Interno (UFPR)

MARIA CRISTINA BORBA BRAGA

Avaliador Externo (UFPR)

JEFERSON DIECKOW

Avaliador Interno (UFPR)

À minha mãe Roseli A. Rocha Prado e
Às minhas filhas Bruna e Beatriz

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial a minha mãe Roseli, que sempre me incentivou e apoiou. Você foi minha primeira referência de pesquisadora. Obrigada por tudo.

Às minhas filhas pela paciência e compreensão nos momentos que estive ausente. Muitas vezes os papéis se inverteram e era eu quem precisava do apoio de vocês. Muito obrigada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vander de Freitas Melo pelos ensinamentos, paciência e pelos desafios ao longo deste trabalho que me permitiram crescer como profissional e pesquisadora.

À minha co-orientadora Prof^a Dr^a Maria Cristina Borba Braga pelo convite e confiar-me este trabalho. A motivação e apoio foram fundamentais.

Ao co-orientador Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta pelas contribuições científicas.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR, aqui em nome do Prof. Dr. Andre Fabiani, atual chefe de departamento, e ao Prof. Dr. Cristovão V. S. Fernandes, atual coordenador do PPGERHA. O apoio de vocês foi muito importante para o desenvolvimento do meu mestrado.

À duas pessoas muito importantes que, ao longo do mestrado, em virtude das minhas ausências, sempre estavam prontamente disponíveis para coordenarem as atividades do LABEAM. O meu agradecimento às amigas e doutorandas Caroline Kozak e a Ellen Baettker.

Aos técnicos de laboratório, sempre solícitos: Maria (Laboratório de Mineralogia), Fabiana Gavelaki (Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas), Carla Gomes Albuquerque (Laboratório de Química e Fertilidade do Solo), Lázaro Gasparini (LABCATPROBIO - Palotina), Grazielli da Rocha (Lab. FTIR – TD/NMR). Ao doutorando Hilbert Blum (Lab. de Análise Elementar) e a secretária da Pós-Graduação Denise De Conti.

Às amigas Dione e Regiane pelas conversas, cafés, almoços no RU, pelos momentos de diversão, dividir as angústias e principalmente pelas discussões intelectuais ... com vocês o caminho ficou mais leve!

Aos alunos de iniciação científica que me acompanharam e auxiliaram nas análises Fernanda Brongel, André V. Roque, Edson Costa Jr. e Bruna Marques.

À SANEPAR por conceder as amostras de lodo e ao Grupo ESTRE por ceder o lixiviado de aterro.

Ao Cnpq pelo apoio financeiro.

“Viver é enfrentar um problema atrás do outro.
O modo como você o encara é que faz a diferença”.

(Benjamin Franklin)

RESUMO

Utilizar o lodo de esgoto para fins agronômicos, industrial ou como adsorvente, pode ser uma prática associada ao conceito de economia circular e ciclagem de nutrientes. Entretanto, este bio sólido apresenta elevado teor de matéria orgânica, nutrientes, metais tóxicos e patógenos. Dessa forma, utilizar o lodo de esgoto como adsorvente requer tratamento para evitar riscos e garantir a sanidade ambiental, principalmente com relação aos patógenos. Uma das alternativas para o tratamento do lodo de esgoto é a pirólise, que confere ao biocarvão propriedades como área de superfície específica e, em baixas temperaturas, mantém grupos orgânicos funcionais o que contribui para aumentar a capacidade da troca catiônica. Isto posto, o lodo de esgoto pirolisado a 450 °C foi caracterizado e empregado como adsorvente de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro. A composição química do lodo de esgoto foi realizada antes e após pirólise tendo sido avaliadas as concentrações de Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, NH_4^+ , Ni, P, Pb, Se, Sb, V e Zn. As concentrações foram comparadas com os valores de referência especificados nas Resoluções CONAMA N° 375/06 e SEMA N° 001/07, com os valores de referência para aplicações no solo. A análise elementar de C e N, para a determinação da relação C:N, antes e após pirólise, manteve-se em 6:1, mesmo com a decomposição de compostos orgânicos. A decomposição dos compostos orgânicos foi observada pela análise de infravermelho – FTIR, a qual permitiu identificar grupos orgânicos remanescentes. No processo de pirolise e produção do biocarvão ocorre a formação de poros e área de superfície específica. A área de superfície específica do biocarvão, determinada pelo método BET, apresentou valor de 30,38 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e o tamanho médio dos poros de 41,84 Å, indicando formação de mesoporos. A determinação do pH e pH_{PCZ} mostrou a necessidade de aumentar o pH do biocarvão e melhorar a capacidade de troca catiônica, uma vez que o pH_{PCZ} indica a quantidade de cargas negativas e positivas na superfície do biocarvão. Além dos ensaios de caracterização, o biocarvão passou por ensaios de solubilização dos macros e microelementos em água para assegurar a sanidade ambiental. Os resultados dos ensaios de solubilização foram comparados com os valores de referência especificados na Resolução CONAMA N° 430/11 que trata dos valores permissíveis para lançamento em corpos hídricos. Para os ajustes das isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (Freundlich-Langmuir), os ensaios de adsorção de N-NH_4^+ foram realizados com padrão de NH_4Cl . Para efeitos comparativos, os ensaios de adsorção foram realizados como lodo de esgoto pirolisado e carvão ativado. A adsorção do N-NH_4^+ do lixiviado de aterro em lodo de esgoto pirolisado, apresentou redução da concentração de NH_4^+ de 445,8 mg L^{-1} (16 %), enquanto o carvão ativado apresentou redução de 538,23 mg L^{-1} (19%). Os resultados das análises químicas mostraram a ocorrência dos Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , e Mg^{+2} , presentes em elevadas concentrações. Por outro lado, os cátions Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, V e Zn presentes no lixiviado, apresentaram concentrações abaixo dos padrões de referência determinados pela Resolução CONAMA n° 430/11 para lançamento de efluentes em corpos aquáticos. Os resultados produzidos pelos ensaios de dessorção, no tempo acumulado de 48 horas, apresentaram percentuais de difusividade do N-NH_4^+ de 19% e 3,6% para o lodo de esgoto pirolisado e carvão ativado, respectivamente.

Palavras-chave: Adsorção. Pirólise. pH_{PCZ} . Área de Superfície Específica. Difusividade.

ABSTRACT

Utilization of sewage sludge for land use, in industry as well as adsorbent is a practice related to the concept of circular economy and nutrient cycling. However, this biosolid presents high organic matter, nutrients, toxic metals and pathogens concentrations. Thus, its utilization as an adsorbent requires previous treatment in order to avoid risks to human and environmental health, mainly with regard to the presence of pathogens. One alternative for the treatment of sewage sludge is pyrolysis, which renders properties to the resulting biochar such as specific surface area, and under low temperatures, keeps the functional organic groups which are related to an increase of the ionic exchange capacity. For the development of this research sewage sludge pyrolysed at 450°C was characterized and employed as adsorbent of ammonium nitrogen from landfill leachate. Samples of sewage sludge were chemically characterized before and after pyrolysis and concentrations of Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, NH₄⁺, Ni, P, Pb, Se, Sb, V e Zn were determined. All concentrations were compared with reference values as specified by CONAMA the Resolutions n. 375/06 and SEMA n. 001/07. Carbon and nitrogen concentrations were determined for the calculation of the rate C:N, which was 6:1 before and after pyrolysis, even after organic compounds decomposition. This decomposition was observed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). In the process of producing biochar by pyrolysis porosity and surface area are formed. The BET method was used to determine the specific surface area of the biochar whose value was 30,38 m² g⁻¹. Pores presented a medium size of 41,84 Å, which indicates the formation of mesopores. Since pH_{PCZ} indicates the amount of positive and negative charges on the surface of the biochar, the determination of pH and pH_{ZPC} showed the necessity of increasing the pH of the biochar. In order to guarantee environmental sanity, in addition to the characterization tests, the biochar was submitted to solubilization tests. The results of the solubilization tests for macro and microelements were compared to those specified by CONAMA Resolutions n. 430/11. Adsorption isotherms were adjusted for Langmuir, Freundlich and Sips (Freundlich-Langmuir) models using standard solutions of NH₄Cl. In order to compare the results produced, adsorption tests were carried out with biochar and granular activated carbon (GAC). Results for the adsorption of N-NH₄⁺ onto biochar and GAC were 445,8 mg L⁻¹ (16 %) and 538,23 mg L⁻¹ (19%), respectively. After adsorption, results of chemical analyses showed high concentrations of Na⁺, K⁺ Ca⁺² and Mg⁺² in the leachate, whereas cations such as Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, V e Zn showed concentrations below reference values as specified by CONAMA Resolution n. 430/11, which recommends values for the discharge of effluents in water bodies. Results of desorption tests carried out in 48 hours showed percentages of diffusivity of N-NH₄⁺ of 19% and 3,6% for the biochar and for GAC, respectively.

Keywords: Adsorption. Pyrolysis. pH_{ZPC}. Specific Surface Area. Diffusivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - pH do lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)	27
Figura 2 - Teores de C e N no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA) e relação C/N	29
Figura 3 - Teores de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, NH ₄ ⁺ e P no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)	29
Figura 4 – Teores de Ag, As, Cd, Sb e Se no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)	30
Figura 5 – Teores de Ba, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, V e Zn no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA).....	30
Figura 6 – Funções orgânicas, identificadas pelo FTIR, no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)	32
Figura 7 - Teores de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na do lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA) solúveis em água.....	34
Figura 8 - Concentrações de NH ₄ ⁺ , P e microelementos do lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA) solúveis em água.....	35
Figura 9 - Ajustes dos modelos Langmuir, Sips e Freundlich para o lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA).....	36
Figura 10 – Concentrações de Ca, Fe, K, Mg, Na, NH ₄ ⁺ e P no lixiviado de aterro sanitário.	48
Figura 11- Concentrações de Al, Mn e microelementos do lixiviado de aterro sanitário.	49
Figura 12 – Concentrações de Al, Fe, K, Mn, Na e NH ₄ ⁺ em solução após adsorção em lodo de esgoto pirolisado (LEP)	50
Figura 13 – Concentrações de P, Ca e Mg em solução após adsorção em lodo de esgoto (LEP)	51
Figura 14 – Percentuais de adsorção e solubilização dos macros elementos em lodo de esgoto pirolisado (LEP).....	52
Figura 15 – Concentrações dos microelementos em solução após adsorção em lodo de esgoto pirolisado (LEP).....	53
Figura 16 – Percentuais dos microelementos após adsorção em lodo de esgoto pirolisado (LEP).....	53

Figura 17 – Concentrações de Ca, K, Mg, Na e NH_4^+ em solução após adsorção pelo carvão ativado (CA)	54
Figura 18 – Concentrações de Al, Fe, P e Mn em solução após adsorção em carvão ativado (CA) - A e percentuais após adsorção em carvão ativado (CA) - B	55
Figura 19– Concentrações dos microelementos em solução após adsorção em CA (A) e percentuais após adsorção pelo CA (B)	56
Figura 20 – Ajuste da parábola de difusividade para o lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)	56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Análise da área de superfície específica, volume total de poros e tamanho médio dos poros.....	33
TABELA 2 - Parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de isotermas de adsorção de NH_4^+ de Langmuir, Sips e Freundlich do LEP e CA.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

Å	Angstrom
ASE	Área de Superfície Específica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halena
CA	Carvão Ativado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTA	Capacidade de Troca Aniônica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LEN	Lodo de Esgoto Natural
LEP	Lodo de Esgoto Pirolisado
PCZ	Ponto de Carga Zero
SEMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente
SINS	Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL.....	16
2.	CAPÍTULO I: CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DO LODO DE ESGOTO	18
2.1	RESUMO.....	18
2.2	ABSTRACT	18
2.3	INTRODUÇÃO.....	19
2.4	MATERIAL E MÉTODOS	21
2.4.1	ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM DO LODO DE ESGOTO.....	21
2.4.2	PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO	21
2.4.3	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	22
2.4.3.1	pH em ÁGUA.....	22
2.4.3.2	pH DO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{PCZ})	22
2.4.3.3	AJUSTE DO pH DO LODO DE ESGOTO PIROLISADO E DO CARVÃO ...	22
2.4.3.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR MÉTODOS DE DIGESTÕES LÍQUIDAS ...	23
2.4.3.5	CARBONO E NITROGÊNIO DE AMOSTRA SÓLIDA.....	23
2.4.3.6	DETERMINAÇÃO DAS FUNÇÕES ORGÂNICAS (FTIR).....	23
2.4.3.7	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.....	24
2.4.3.8	ELEMENTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	24
2.4.3.9	ENSAIO DE ADSORÇÃO COM PADRÃO DE NH ₄ Cl	24
2.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
2.5.1	pH e pH _{PCZ}	27
2.5.2	ANÁLISE QUÍMICA.....	28
2.5.3	ANÁLISE DE INFRAVERMELHO FTIR.....	31
2.5.4	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.....	33
2.5.5	ELEMENTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	34
2.5.6	ENSAIO DE ADSORÇÃO COM PADRÃO DE NH ₄ Cl.....	36
2.6	CONCLUSÕES.....	38
2.7	REFERÊNCIAS	38
3.	CAPÍTULO II: ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PELO LODO DE ESGOTO PIROLISADO	43
3.1	RESUMO.....	43
3.2	ABSTRACT	43

3.3	INTRODUÇÃO.....	44
3.4	MATERIAL E MÉTODOS	45
3.4.1	AMOSTRAGEM DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	46
3.4.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LIXIVIADO DE ATERRO	46
3.4.3	ADSORÇÃO DO NH_4^+ , MACRO E MICROELEMENTOS DO LIXIVIADO	46
3.4.4	ENSAIO DE DESSORÇÃO DO NH_4^+ DO LEP.....	47
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
3.5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LIXIVIADO DE ATERRO	48
3.5.2	ADSORÇÃO DO NH_4^+ , MACRO E MICROELEMENTOS DO LIXIVIADO	49
3.5.3	ENSAIOS DE DESSORÇÃO DO NITROGÊNIO AMONÍACAL.....	56
3.6	CONCLUSÕES.....	57
3.7	REFERÊNCIAS	58
4	CONCLUSÃO GERAL	60
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
	REFERÊNCIAS.....	62

1. INTRODUÇÃO GERAL

O lodo de esgoto é o principal resíduo sólido gerado em estações de tratamento e tende a aumentar em função do crescimento da população. De acordo com Smith et al (2009), aproximadamente metade dos custos operacionais de uma estação de tratamento esgoto é aplicada no manejo do lodo, de modo que identificar alternativas para minimizar os impactos financeiros e ambientais representa um grande desafio tecnológico.

No Brasil, estima-se uma produção de lodo de esgoto (LE) seja de 250.000 t/ano. Segundo o relatório do Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento, cerca de 74% do esgoto gerado no país é coletado e apenas 42,7% é tratado (SNIS, 2015). Dados do IBGE (2008) apontam que apenas 14% do lodo são reaproveitados, enquanto, de acordo com Possetti (2017), 37% destinados a aterros sanitários e, cerca de, 3% são aplicados na agricultura.

Apesar de apresentar características químicas relativas à elevada concentração de matéria orgânica e de macro e micronutrientes, no Brasil, o lodo de esgoto tem a sua aplicação no solo restrita, conforme estabelecido na Resolução CONAMA nº 375/2006 (CONAMA, 2006). Isso devido, principalmente, à presença de vírus, bactérias termotolerantes e ovos de helmintos, além de outras substâncias que podem afetar a sanidade do solo e dos produtos resultantes da produção agrícola.

Além dos métodos convencionais de disposição (uso na agricultura após calagem, aterro sanitário ou incineração), outras alternativas de tratamento e reaproveitamento do lodo de esgoto são relativas aos processos térmicos. Os mais representativos são a combustão e a pirólise (Fytli e Zabaniotou 2008; Agrafioti, 2013; Rosa, 2013).

A pirólise do lodo de esgoto, rico em matéria orgânica e nutrientes, resulta na produção de biogás, bio-óleo e o biocarvão. A potencial aplicação do biocarvão está relacionada à melhoria da produtividade do solo (pela adição de nutrientes), remediar áreas degradadas ou contaminadas e mitigar as mudanças climáticas (Rio, 2005).

As temperaturas de pirólise podem variar entre 400 °C a 1000 °C e são determinantes na qualidade do biocarvão produzido. Durante a produção do biocarvão ocorre o processo de carbonização que implica na alteração das propriedades do

biocarvão. Desta forma, são avaliados os teores de C e N, capacidade de troca catiônica, capacidade de sorção da água, área de superfície específica, mudança no valor do pH e disponibilidade de nutrientes, etc (Lu, 1994; Rio, 2005; Lehmann, 2009).

O presente trabalho teve como objetivo principal caracterizar o lodo de esgoto pirolisado a 450 °C e determinar a capacidade máxima de adsorção do NH_4^+ .

2. CAPÍTULO I: CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DO LODO DE ESGOTO

2.1 RESUMO

O biocarvão, pirolizado a 450 °C, produzido a partir do lodo de esgoto, foi caracterizado e a capacidade de adsorção do nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro foi avaliada. Considerando os conceitos de gestão ambiental e de economia circular, utilizar o biocarvão como adsorvente pode ser uma alternativa para tratamento de efluentes e recuperação de áreas degradadas ou contaminadas. Para isso, é necessário caracterizar e avaliar o biocarvão e suas propriedades de adsorção. Foram avaliados as concentrações de Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, NH₄⁺, Ni, P, Pb, Se, Sb, V e Zn antes e após pirólise. A caracterização do lodo de esgoto foi tão importante quanto avaliar a capacidade de adsorção do biocarvão produzido. Após a pirólise, a análise de carbono e nitrogênio mostrou decréscimo dos teores de 32% e 36%, respectivamente, e razão C/N igual 6. Em virtude da decomposição dos compostos orgânicos, foram observadas concentração dos teores para a maioria dos elementos anteriormente citados. Quando comparado o lodo de esgoto natural ao biocarvão, a decomposição e modificação de estruturas orgânicas foram observadas pela análise de infravermelho - FTIR. Esta análise permitiu identificar grupos funcionais remanescentes como os grupos fenólicos que estão associados à adsorção de N-NH₄⁺. Com a pirolise do lodo de esgoto, a área de superfície específica formada no biocarvão foi de 30,38 m² g⁻¹ e tamanho médio dos poros de 41,84 Å indica a predominância de mesoporos. Os dados experimentais da adsorção do N-NH₄⁺, usando o biocarvão, foram ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Spis (Langmuir-Freundlich). Para fins comparativos, os experimentos foram realizados com carvão ativado. Nos ensaios de solubilização em água foi possível assegurar a utilização do biocarvão mostrando teores dos metais traços abaixo dos valores de referência determinados pelo CONAMA 430/11. O conjunto destas informações, somado a análise de pH, pH_{PCZ} e temperatura utilizada na pirólise do lodo de esgoto foram importantes para a tomada de decisão quanto à melhoria da capacidade de adsorção catiônica do biocarvão produzido.

Palavras-chave: Adsorção. Pirólise. pH_{PCZ}. Área de Superfície Específica.

2.2 ABSTRACT

Biochar, pyrolysed at 450°C, produced from sewage sludge, was characterized and the capacity to adsorb ammonium nitrogen from landfill leachate was evaluated. Considering both concepts of environmental management and circular economy, the utilization of this biochar could be an alternative for wastewater treatment and could also enable the recovery of degraded areas as well could be used for soil amendment. In this regard, it was necessary to characterize and evaluate the biochar produced as well its adsorptive properties. Concentration of Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, NH₄⁺, Ni, P, Pb, Se, Sb, V and Zn were determined before and after pyrolysis. Chemical characterization of the biochar produced was as important as the

evaluation of its adsorptive capacity. After pyrolysis the determination of the rate C:N showed a value of 6:1, with a decrease in the concentrations of carbon and nitrogen of 32% and 36%, respectively. As a consequence of the organic constituents decomposition due to pyrolysis, raw sewage sludge and biochar were compared with regard to the decomposition and modification of organic structures. This was possible by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). This analysis allowed the identification of remaining functional groups such as the phenolic, which is associated with adsorption of N-NH_4^+ . As a result of the pyrolysis of sewage sludge the specific surface area formed on the biochar presented a value of $30,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a medium pore size of $41,84 \text{ \AA}$. This indicates the prevalence of mesopores. Experimental data of N-NH_4^+ adsorption onto biochar were adjusted using Langmuir, Freundlich e Spis (Langmuir-Freundlich) models. For comparison purposes, all experiments were also carried out using granular activated carbon (GAC). As a result of solubilization tests it is possible to assure that trace metals presented lower concentrations after adsorption using the biochar produced from sewage sludge, which is in agreement with CONAMA Resolution n. 430/11. This set of information, added to pH, pH_{ZPC} analyses and the temperature of pyrolysis were important for decision making with regard to the improvement of ionic adsorption capacity of the biochar produced.

Keywords: Adsorption. Pyrolysis. pH_{ZPC} . Specific Surface Area.

2.3 INTRODUÇÃO

A denominação biocarvão refere-se ao material com elevada composição carbonácea que, após pirólise, resulta em um composto com granulometria fina, porosidade com formação de micro ($<20 \text{ \AA}$) e mesoporos (20 \AA e 500 \AA), perda de funções orgânicas, produzido com baixa concentração de oxigênio ou inerte, com temperaturas $<700 \text{ }^\circ\text{C}$ e apresenta material recalcitrante (estruturas de carbono condensadas) à medida que a temperatura de pirólise é elevada (Lehmann, 2009). Sua composição depende do tipo de material utilizado (madeira, resíduo vegetal, lodo de esgoto, etc), temperatura de pirólise, velocidade de aquecimento, etc (Song, 2012).

O processo de pirólise do lodo de esgoto gera um biocarvão que apresenta como vantagens: (i) decomposição térmica dos compostos orgânicos; (ii) redução de volume na ordem de 90%, (iii) geração de material inerte; (iv) baixa formação de produtos tóxicos pelo processo em baixas temperaturas e atmosfera redutora; (v) formação de sub-produtos gás, carvão e óleo, com potencial aproveitamento como combustíveis; (vi) poder calorífico dos gases gerados no processo e; (vii) propriedades adsorventes com capacidade de troca catiônica e aniônica (CTC e CTA, respectivamente) (Li et al., 2011; Rosa, 2013).

Dentro do contexto de economia circular, que surgiu como forma de gestão de sustentabilidade, estimulando práticas de redução da utilização de recursos naturais e desperdícios e reutilização resíduos (Leitão, 2015) é que podemos relacionar à aplicação de lodo de esgoto nos solos, reuso industrial e potencial utilização como adsorvente de poluentes e/ou troca de cátions (Bettiol; Camargo, 2000, Liu et al. 2015).

Utilizar o biocarvão como adsorvente ou para fins agrônômicos, implica na caracterização e atendimento às resoluções vigentes quanto a disponibilidade de nutrientes e metais tóxicos, assim como avaliar suas propriedades físico-químicas. Analisar a composição química, pH, pH_{PCZ} , área de superfície específica, análise de infravermelho (FTIR), entre outros, além dos ensaios de adsorção, permitem caracterizar e avaliar o comportamento do biocarvão com relação à capacidade de adsorção dos elementos e disponibilização de nutrientes. Uma vez caracterizado a composição química dos macros e microelementos, é possível relacionar com os valores permissíveis para fins agrônômicos, disposição final e aplicação industrial (Lehmann, 2009).

Os ensaios de adsorção são avaliados com base nos ajustes dos modelos de adsorção pelo qual é possível analisar o comportamento entre adsorvente e o adsorbato. O modelo de Langmuir, um dos mais utilizados, representa a melhor interação do adsorbato com o adsorvente. Este modelo considera que a adsorção ocorre em em monocamadas e, portanto, necessita de energia uniforme, por sua vez, a interação do adsorbato ocorre de forma homogênea na superfície do adsorvente. O modelo também descreve que o processo de adsorção admite uma capacidade máxima de adsorção (Liu, 2007; Jin, 2017).

Um outro modelo utilizado é o de Freundlich, amplamente empregado nos processos de biossorção. Para este modelo, considera-se que a adsorção ocorre de forma exponencial, portanto, não havendo capacidade máxima de adsorção. Por esse motivo, nem sempre é possível representar o processo envolvido por meio da utilização deste modelo (Liu, 2007).

Outros modelos de adsorção foram adaptados a partir de experimentos realizados. Por exemplo, Sips (1948) adaptou os dois modelos Langmuir-Freundlich, o qual pode simular ambos ao mesmo tempo, ou seja, sugere que os processos de adsorção ocorram inicialmente na forma exponencial (Freundlich) até encontrar a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) (Liu, 2007; Jeppu, 2012; Meng, 2014).

Portanto, a capacidade de adsorção do biocarvão deve ser determinada por meio de ensaios de adsorção, de ajustes das isotermas e aplicação dos modelos de cinética de adsorção como os de Langmuir e Freundlich. Juntamente com os resultados dos parâmetros físicos e químicos de interesse, é possível caracterizar e avaliar o potencial uso do biocarvão.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal produzir um biocarvão a partir de lodo de esgoto pirolisado (LEP) para ser utilizado como adsorvente de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário. Os objetivos específicos foram: (i) caracterizar o lodo de esgoto pirolisado; (ii) ajustar os modelos de cinética de adsorção a partir dos ensaios com padrão de NH_4Cl ; (iii) avaliar as concentrações solubilizadas com padrões de lançamento em corpos hídricos.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM DO LODO DE ESGOTO

As amostras de lodo de esgoto utilizadas nos experimentos foram coletadas após a unidade desaguadora, da estação de tratamento de esgoto (ETE), 25°30'57"S 49°12'2"W, que opera por sistema de lodos ativados com aeração prolongada, localizada no município de Curitiba- PR.

Foram coletados cerca de 30 kg de lodo de esgoto natural (LEN) "*in natura*".

2.4.2 PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO

O LEN foi seco a 70 °C, por 3 dias. Após secagem completa o material resultante foi homogeneizado e quarteado. Frações da amostra de lodo seco foram colocadas em recipiente fechado a purga do oxigênio presente foi realizada por 2 minutos com nitrogênio gasoso. O material, então, foi pirolisado a 450°C, ficando em forno tipo mufla por 2 horas. A rampa de aquecimento foi de 15 °C min⁻¹ por 30 min, tendo permanecido a 450 °C por mais 1 h e 30 min. Após pirólise, a amostra foi desagregada em gral e homogeneizada. O lodo de esgoto pirolisado (LEP), ou biocarvão, foi caracterizado por ensaios físico-químicos. As análises de caracterização do lodo de esgoto pirolisado (LEP) foram comparadas às amostras de carvão ativado (CA) e de LEN.

2.4.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.4.3.1 pH em ÁGUA

O pH em água foi determinado em peagâmetro de bancada (Tecnopon, MPA-210). As amostras de LEN, LEP e CA foram colocados em água deionizada na proporção de 1:2,5 v/v e homogeneizados. Após 1 hora de repouso o pH foi medido (EMBRAPA, 1997).

2.4.3.2 pH DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} foi determinado pelo método descrito por Regalbuto e Robles (2004). Foram preparadas 12 soluções aquosas de NaCl 0,1 mol L⁻¹ com pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). O pH das soluções foi ajustado com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹. Foram adicionados 0,200 g de lodo de LEP em 20 mL da solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para cada valor de pH. As amostras foram mantidas sob agitação de 100 rpm em agitador orbital (Novatecnica, N715), a 25 °C, por 24 horas. Após o tempo de equilíbrio de 24 horas os valores de pH foram medidos novamente. O pH_{PCZ} corresponde à faixa onde o pH se manteve constante, indicando comportamento de efeito tampão naquele valor de pH.

2.4.3.3 AJUSTE DO pH DO LODO DE ESGOTO PIROLISADO E DO CARVÃO

Com base nos ensaios de caracterização, o pH_{PCZ} do LEP é de 6,0. Para ampliar sua CTC, o pH do lodo pirolisado e do carvão ativado foram alterados para 7. A amostra de LEP foi dissolvida em água na proporção de 2,5:1 (água deionizada:lodo). A essa suspensão foram adicionadas gotas de NaOH 0,2 mol L⁻¹ até atingir pH de 7,0. Para o ajuste do carvão ativado foram adicionadas gotas de HCl 0,2 mol L⁻¹ até atingir pH de 7,0. As amostras foram levadas para estufa até secagem completa.

2.4.3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR MÉTODOS DE DIGESTÕES LÍQUIDAS

Os teores pseudo-totais de elementos foram determinados pelo método de extração EPA 3051 (US EPA, 2007). Cerca de 0,2 g de LEP, LEN e CA foram digeridos com 1 mL de H₂O₂, 9 mL de HNO₃ concentrado e 3 mL de HCl concentrado em tubos de teflon. Em forno tipo micro-ondas as amostras foram submetidas a rampa de aquecimento de 15 °C por 4 min e 30 seg, atingindo temperatura de 175 °C. Essa temperatura foi mantida por 19 min 30 seg, em potência de 1800 W. Os teores de Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sb, V e Zn foram dosados por espectroscopia ótica por emissão com plasma indutivo acoplado (ICP-AES) (Marca VARIAN, modelo 720 ES).

Para a determinação do teor total de NH₄⁺ foram pesados 10 g de do LEP, LEN e CA e adicionados 50 mL de solução de KCl 2 mol L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação a 160 rpm por 1 hora (Mulvaney, 1996). As amostras foram filtradas e os extratos analisados pelo método colorimétrico do fenato (640 nm) (APHA *et al*, 2012).

2.4.3.5 CARBONO E NITROGÊNIO DE AMOSTRA SÓLIDA

As amostras de LEN, LEP e CA secas foram passadas por peneira de 100 mesh, pesadas e encapsuladas, em papel alumínio, aproximadamente 8 mg para o LEN e 15 mg para LEP e CA. As amostras foram analisadas em equipamento Analisador CNHS, da marca Elementar modelo Vario El para determinação dos teores totais de N e C.

2.4.3.6 DETERMINAÇÃO DAS FUNÇÕES ORGÂNICAS (FTIR)

A caracterização das funções orgânicas do LEN, LEP e CA foi realizada por meio da espectroscopia de infravermelho pelo método DRIFT (Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier). Foram preparadas pastilhas das amostras de LEN, LEP e CA com brometo de potássio. Os espectros foram registrados nos comprimentos de onda na faixa de 400-4000 cm⁻¹ (MIR) com uma resolução de 8 cm⁻¹, em um espectrômetro BIO-RAD FTS3500GX.

2.4.3.7 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Os ensaios para a determinação da área de superfície específica foram realizados pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) e as isotermas de adsorção pelo método BJH (Barrett, Joyner e Hallena). As amostras de LEP e CA foram submetidas a pré-tratamento sob vácuo para retirada de toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material, por 4 h, a 120°C. Não foi possível realizar o ensaio para a amostra LEN porque a temperatura inicial do ensaio é superior à de secagem da amostra (70 °C). Adotar este procedimento poderia ocasionar liberação de vapores ou substâncias voláteis que possam comprometer o bom funcionamento do equipamento. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido (-196,15°C), utilizando o equipamento NOVA 2000e – Surface Area & Pore Size Analyzer.

2.4.3.8 ELEMENTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Para determinar os teores de elementos solúveis, foram pesados 1,5 g do LEP e CA, em triplicata, e adicionados 30 mL de água deionizada. As amostras foram mantidas sob agitação de 50 rpm, em agitador orbital (Novatecnica, N715), na temperatura de 25 °C, por 4 horas. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 1500 rpm. Da suspensão resultante foram separadas duas alíquotas, de 10 e 20 mL. Na alíquota de 10 mL foram adicionados 0,3 mL de HNO₃ concentrado e os teores de Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sb, V e Zn foram dosados por espectroscopia ótica por emissão com plasma indutivo acoplado (ICP-AES) (Marca VARIAN, modelo 720 ES). A alíquota de 20 mL foi para quantificação do nitrogênio amoniacal pelo método colorimétrico do fenato (640 nm) (APHA *et al*, 2012).

2.4.3.9 ENSAIO DE ADSORÇÃO COM PADRÃO DE NH₄Cl

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção do NH₄⁺ foi utilizado padrão de NH₄Cl para o preparo das soluções de concentrações: 0, 30, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 240 e 320 mg de NH₄⁺ L⁻¹. O ensaio foi realizado em batelada, e constituiu na pesagem de, aproximadamente, 1,5 g, em triplicata, de LEP com pH ajustado em 7,0 adicionados a 50 mL de solução de NH₄Cl nas concentrações

mencionadas anteriormente. As amostras foram mantidas sob agitação de 50 rpm em agitador orbital (Novatecnica, N715), na temperatura de 25 °C, por 4 horas. As suspensões foram centrifugadas a 1500 rpm e o sobrenadante foi filtrado. As concentrações de NH_4^+ foram determinadas pelo método titulométrico 4500 NH_3 C. Este método consiste em destilar 25 mL da amostra, em pH alcalino >9, e o destilado é coletado em 50 mL de solução de ácido bórico a 2% contendo solução indicadora mista para nitrogênio amoniacal, até completar o volume de 100 mL. A solução é titulada com ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ (APHA *et al*, 2012). O mesmo procedimento foi adotado para os testes com o CA com pH ajustado em 7.

O cálculo para a determinação da capacidade de adsorção do NH_4^+ nos adsorventes de interesse foi realizado conforme Equação 1.

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

Em que:

q_e = concentração do elemento sorvido (mg g⁻¹)

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

C_0 = concentração inicial de NH_4^+ em solução (mg L⁻¹)

C_e = concentração final de NH_4^+ em solução (mg L⁻¹)

M = massa de sorvente (lodo e carvão) (g)

Os resultados foram ajustados aos modelos de Langmuir (equação 2), Freundlich (equação 3) e Sips (equação 4) utilizando o programa Origin 8.0.

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 2$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad 3$$

$$q_e = \frac{q_0 (K_g C_e)^{n_g}}{1 + (K_g C_e)^{n_g}} \quad 4$$

Em que:

q_e = quantidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q_0 = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante de Langmuir que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto (L mg^{-1});

C_e = concentração do adsorvato na solução;

K_f = constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção (L mg^{-1});

n_f = expoente de Freundlich (adimensional);

K_g = constante de equilíbrio de adsorção de Sips (L mg^{-1});

n_g = expoente de Sips (adimensional);

Para o modelo de Langmuir ainda foi possível calcular o parâmetro de equilíbrio R_L , o qual indica se a adsorção é favorável ou desfavorável. Este parâmetro é calculado pela equação 5 (Magdy e Difullab, 1998)

$$R_L = \frac{1}{1+(K_L * C_0)} \quad 5$$

Em que:

R_L = fator de separação;

K_L = constante de Langmuir que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto (L mg^{-1});

C_0 = concentração inicial do soluto (mg L^{-1});

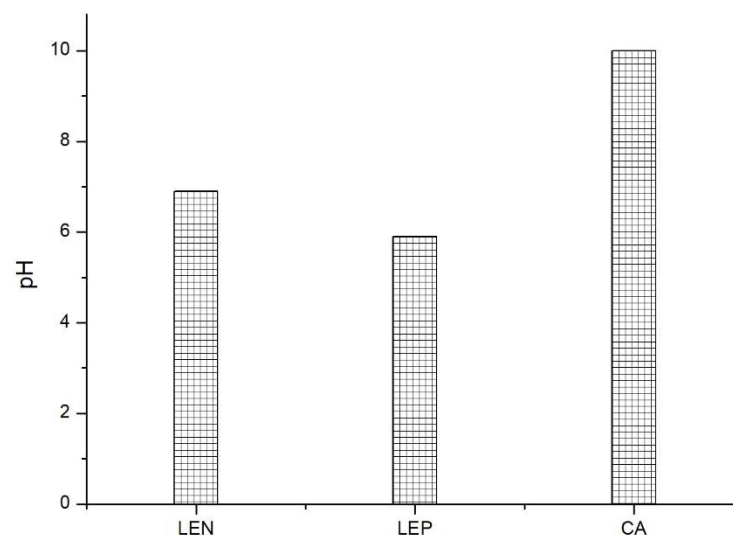
Valores de $R_L > 1$ indicam processo de adsorção desfavorável; $R_L = 1$ adsorção linear; $0 < R_L < 1$ adsorção favorável e $R_L = 0$ adsorção irreversível.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 pH e pH_{PCZ}

O LEP apresentou pH inferior ao LEN, com valores médios de 5,9 e 6,9 respectivamente (Figura 1). É esperado que, após pirólise, ocorra incremento no pH do biocarvão, uma vez que as funções ácidas degradam mais facilmente e verifica-se a concentração de elementos alcalinos com Ca, Mg e Na (Chirenje e Ma, 2002; Reeves et. al., 2007; Singh et. al.; 2010). Lehmann (2009) atribuiu o decréscimo do pH quando o biocarvão apresenta elevada concentração de nitrogênio em sua composição. Outros autores também observaram valores de pH mais ácidos quando o lodo de esgoto foi pirolisado em temperaturas abaixo de 400 °C (Hossain, 2011; Agrafioti, 2013 e Vu, 2017). Rafiq (2016) considerou a redução do pH como consequência da geração de CO_2 durante a pirólise e sua influência na determinação do pH. Uma explicação seria padronizar o procedimento para expulsar o CO_2 dissolvido e até outros ácidos voláteis que se formaram durante o processo.

Figura 1 - pH do lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)



O pH_{PCZ} do LEP apresentou valor de 6,0. Na prática, quando o LEP apresenta pH inferior a esse limite haverá o predomínio de cargas negativas em sua superfície

(CTC > CTA). Por outro lado, quando o pH do LEP for inferior a 6,0 a CTA será maior que a CTC. Como o pH em água foi de 5,9, pode-se assumir que o LEP encontra-se em seu pH_{PCZ} , ou seja, tem-se a igualdade de cargas negativas e positivas em sua superfície.

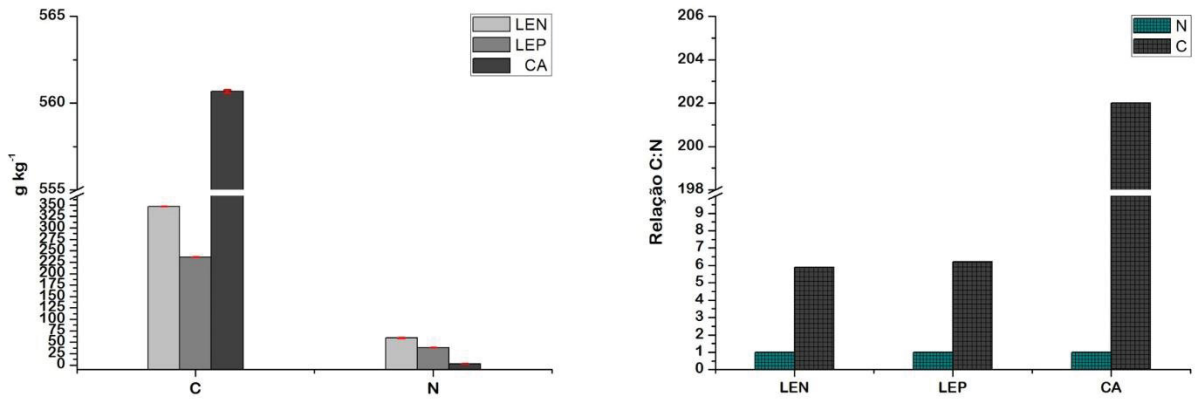
Para melhorar a capacidade de adsorção de cátions (CTC) foi feito o ajuste de pH no LEP, elevando o valor para 7,0. Halim (2013) mostrou que a adsorção de NH_4^+ pelo LEP é mais eficiente em pH mais elevado, entre 8 e 9. Ele também concluiu que abaixo de pH 5 a adsorção do NH_4^+ cai drasticamente, consequência da competição com H^+ .

2.5.2 ANÁLISE QUÍMICA

Os teores de C e N no LEN foram de 346,9 e 59,10 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente, e no LEP de 236,3 $mg\ kg^{-1}$ de C e 38,07 $mg\ kg^{-1}$ de N (Figura 2). Esta redução nos teores de carbono e nitrogênio são observados porque durante o processo de pirólise ocorre a decomposição de substâncias como a hemicelulose, carboidratos, proteínas, e decomposição parcial de substâncias ligno-celulose, entre 350 e 400 °C, gerando sub-produtos como o biocarvão, gases e bio-óleo (Tsai, 2012; Suliman, 2016 e Weber, 2018). A fração nitrogenada reduz principalmente pela volatilização do nitrogênio amoniacal (Weber, 2018). O CA apresentou teores de C e N de 560,7 e 2,78 $mg\ kg^{-1}$ respectivamente.

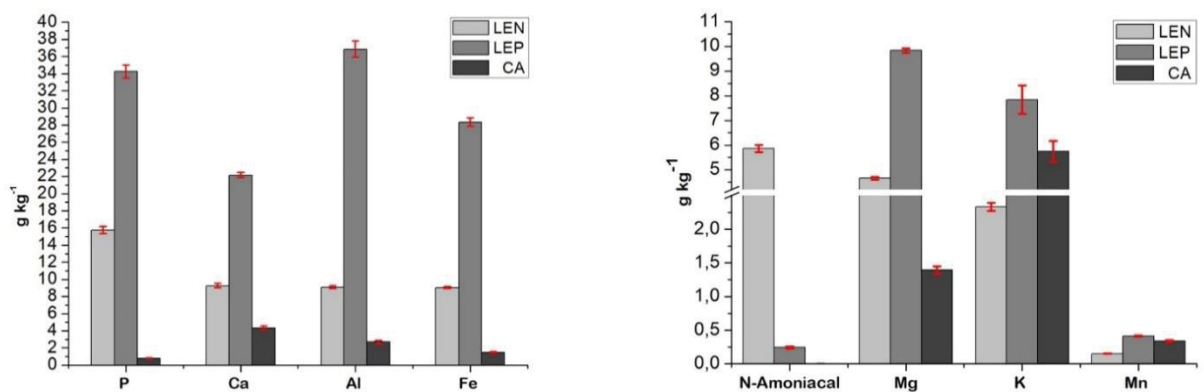
Mesmo com as concentrações de C e N reduzidas, a relação C/N para o LEN e LEP foram de 5,9 e 6,2, respectivamente. As variações de N no biocarvão depende do tipo de composto nitrogenado presente no lodo e temperatura utilizada no processo de obtenção do biocarvão (Ameloot, 2015). Figueiredo (2017) encontrou relação C/N de 7 em biocarvão proveniente de lodo de esgoto produzido nas temperaturas de 350 e 500 °C, valor próximo ao determinado neste trabalho. Variações nessas relações são comuns, pois a composição do lodo de esgoto depende da região de produção e temperatura de pirólise.

Figura 2 - Teores de C e N no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA) e relação C/N



A redução da concentração de NH_4^+ de $5,86 \text{ mg kg}^{-1}$, no LEN, para $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$ de NH_4^+ no LEP pode ser observada (Figura 3). Comparando os teores de P, Mg, K, Mn, Ca, Al e Fe, as maiores concentrações foram observadas no LEP. Esta concentração era esperada, uma vez que há redução dos teores de N e C (Lehmann, 2009; Wang, 2013).

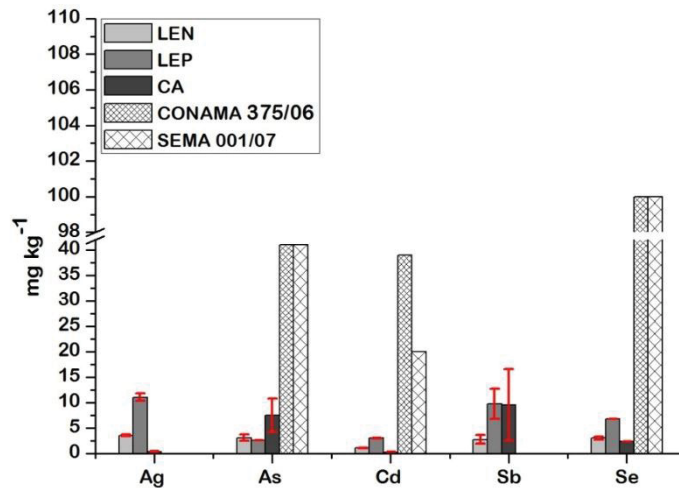
Figura 3 - Teores de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, NH_4^+ e P no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)



Com relação aos microelementos, apenas o As apresentou redução em 15% no LEP com relação à concentração inicial no LEN (Figura 4). Os microelementos foram comparados aos valores de referência estabelecidos pelo CONAMA 375/06

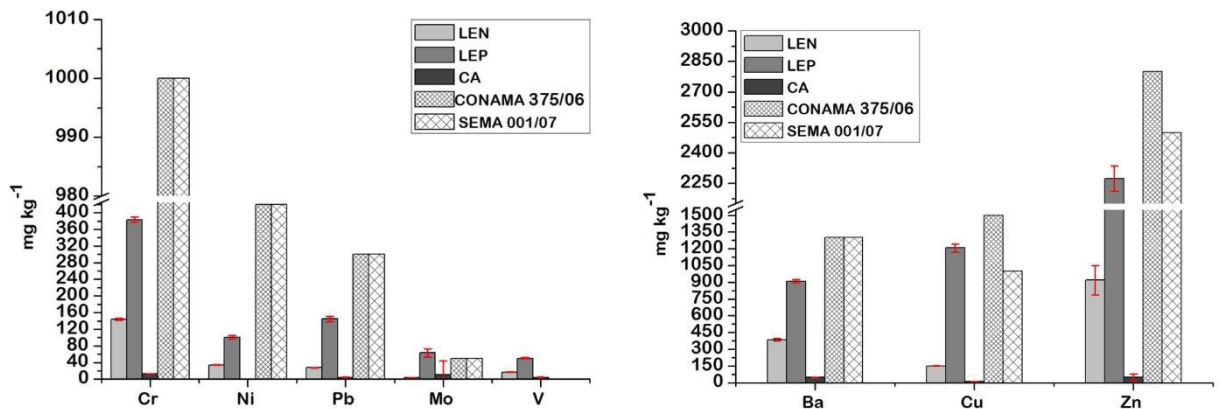
(CONAMA, 2006) e SEMA 001/07 (Paraná, 2007). Estes órgãos propõem valores permissíveis que restringem a aplicação do lodo de esgoto nos solos. Desta forma, comparar os valores analisados no LEN e LEP com os permissíveis pelas resoluções, anteriormente citadas, assegura que sua utilização não ofereça risco ambiental.

Figura 4 – Teores de Ag, As, Cd, Sb e Se no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)



O Mo no LEP (Figura 5) apresentou concentração 26% acima do valor de referência estabelecidos pelo CONAMA 375/06 e SEMA 001/07 e o cobre (Cu) 15% acima do valor estabelecido pela SEMA. Os órgãos regulamentadores não mencionam valores de referência para Ag, Sb e V.

Figura 5 – Teores de Ba, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, V e Zn no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)




Embora a concentração do Mo esteja acima dos valores permissíveis, cabe uma avaliação mais rigorosa quanto à sua aplicação. Para fins agrônômicos, por exemplo, este micronutriente é importante para o processo de fixação de nitrogênio no solo e sua disponibilidade está diretamente relacionada com o pH, onde solos ácidos requerem maiores taxas de aplicação por causa da lixiviação (Marcondes, 2005).

2.5.3 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO FTIR

O processo de pirólise envolve a decomposição e rearranjo das estruturas orgânicas, pela análise de infravermelho FTIR, em função das absorvâncias características das funções e vibrações das moléculas, foi possível identificar os grupos funcionais antes e após a pirolise (Figura 6).

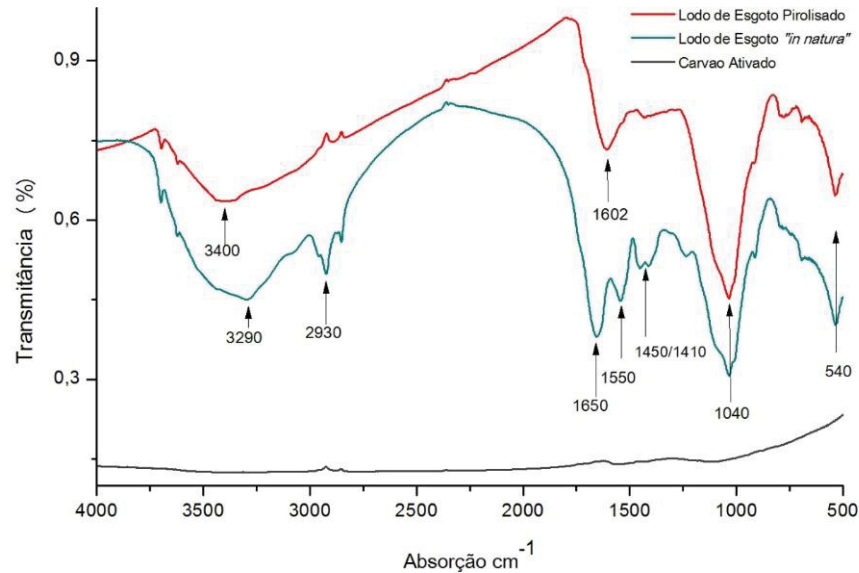
No LEN foram identificadas as absorvâncias em 3290 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} e 540 cm^{-1} . A absorvância máxima em 3290 cm^{-1} , que está na faixa entre 3200 e 3700 cm^{-1} , é atribuída aos grupamentos –OH (ácidos carboxílicos, álcool e fenol), além do radical –OH da molécula de água (Silverstein, 1998). Diferente do LEN, o LEP apresentou absorvância máxima em 3400 cm^{-1} , entretanto se apresenta na mesma faixa dos grupos funcionais supracitados.

A absorvância em 2930 cm^{-1} corresponde à vibração assimétrica da molécula CH_x alifática (Silverstein, 1998). As absorvâncias nas regiões 1650 cm^{-1} e 1550 cm^{-1}

correspondem, respectivamente, a grupos carbonil ($\text{C}=\text{O}$) e amida (). Absorvâncias entre 1600 e 1500 cm^{-1} também são atribuídas à presença de anel aromático (Silverstein, 1998). As absorvâncias nas regiões de 1450 e 1410 cm^{-1} são atribuídas à deformação C-H da lignina e carboidratos e ao estiramento C-H da celulose e hemicelulose, respectivamente, em amostras de biocarvão a partir de lodo de esgoto primário (Breulmann, 2017).

A absorvância em 1602 cm^{-1} foi identificada apenas no LEP. Çelib (2011) e Paul (2014) atribuíram esta absorvância ao íon carboxilato em amostras utilizando padrão de ácido húmico. Çelib (2011) ainda atribui a absorvância em 1602 cm^{-1} ao estiramento vibracional às ligações tipo $\text{C}=\text{C}$. Pizarro (2014) atribuiu a esta região ao estiramento C-O em amostras de biocarvão a partir de dejetos suíno. O mesmo foi observado por Jian (2018) em amostra de biocarvão a partir de biomassa de bambu.

Figura 6 – Funções orgânicas, identificadas pelo FTIR, no lodo de esgoto natural (LEN), lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)



Desta forma, o surgimento de uma nova identificação vibracional no LEP pode indicar a modificação das estruturas orgânicas presentes no lodo de esgoto.

Foram observadas absorbâncias comum no LEN e LEP em 1040 cm^{-1} e 540 cm^{-1} . Os grupos, pertencentes à esta região, são mais estáveis quando submetidos à temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Yu (2016) observou que absorbâncias entre 572 e 805 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento assimétrico Si-O-Si, em amostras de biocarvão a partir de dejetos suíno e biocarvão a partir de biomassa vegetal (palha). Este mesmo autor observou a fixação deste grupamento com absorbância em 1040 cm^{-1} após ensaios de adsorção do nitrogênio amoniacal. Smidt (2002) quando avaliou biomassa vegetal e lodo de esgoto, fresco ou estabilizado, atribuiu a região de 1030 cm^{-1} ao estiramento do silanol -Si-O e absorbância entre 600 e 500 cm^{-1} aos grupos fosfatados.

Caracterizar as funções orgânicas presentes no LEN e LEP, pelo FTIR, como os grupos carboxílicos, fenólicos, carbonilas e hidroxilas, é um indicativo de sítios de adsorção e relação com a CTC. Durante a decomposição destes grupos funcionais ocorre a formação de oxigênio funcional O^- . Entretanto é preciso considerar a temperatura de pirólise uma vez que ela é responsável pela decomposição destes grupos funcionais. Quanto maior a temperatura de pirólise menor será a relação C/O, conseqüentemente, menor a CTC (Cheng, 2008).

O carvão ativado por apresentar estrutura complexa, basicamente amorfa e composta por estrutura semelhante ao grafite, mostrou baixa transmitância das

absorbâncias nas regiões 2927 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} . Estas regiões podem estar relacionadas à vibração assimétrica da molécula CH_x alifática, presença de anel aromático ($\text{C}=\text{C}$) e deformação $\text{C}-\text{H}$ do anel aromático, respectivamente (Silverstein, 1998).

2.5.4 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Durante a pirólise do lodo de esgoto ocorre a carbonização resultando a saída de compostos voláteis. Este processo modifica a porosidade do biocarvão aumentando sua área de superfície específica (ASE) (Weber, 2018).

Na Tabela 1 observamos que a ASE do LEP foi de $30,38\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ enquanto a do CA foi de $602,30\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. A alta ASE do CA é consequência do processo de ativação do carvão, realizado em altas temperaturas, formando estruturas de microporos de raio menor que 2 nm (Bansal, 2005).

TABELA 1 - Análise da área de superfície específica, volume total de poros e tamanho médio dos poros no lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)

	<i>Área de Superfície (BET)</i>	<i>Volume Total de Poros (BJH)</i>	<i>Tamanho Médio dos Poros (BJH)</i>
	$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	Adsorção cc g^{-1}	Å
LEP _(pH 5,9)	30,38	0,064	41,84
CA	602,30	0,411	13,65

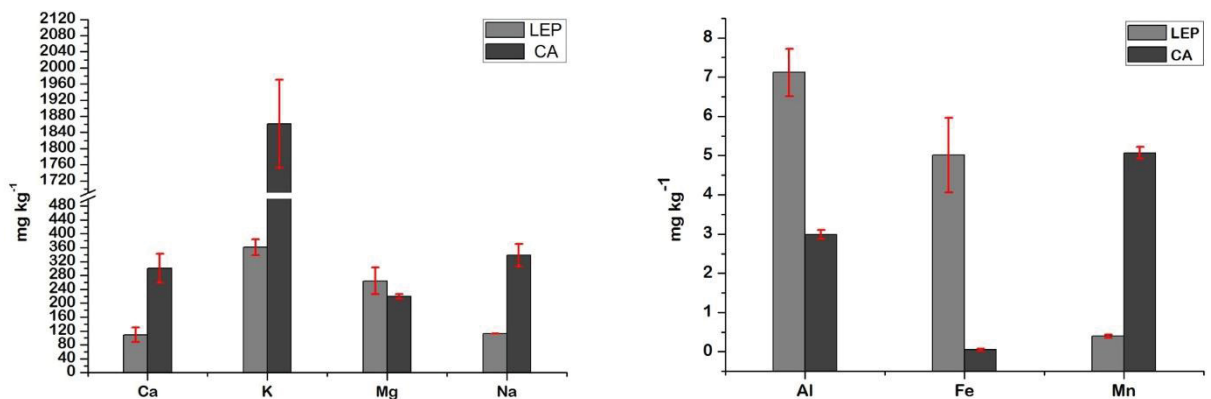
A análise do tamanho médio dos poros permitiu classificar o LEP como formado por mesoporos (20 Å e 500 Å) e o CA formado por microporos ($< 20\text{ Å}$) (Gregg, 1982).

Lu (1995) avaliou a ASE do lodo de esgoto pirolisado em temperaturas variando de 450 a 850 °C e observou que a ASE não chegou a $90\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ na maior temperatura. O tempo de pirólise e temperatura do processo também interferiram na formação da ASE. Este mesmo autor observou uma área de superfície específica de $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ enquanto neste trabalho a ASE foi de $30,38\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para as mesmas condições de produção do LEP.

2.5.5 ELEMENTOS SOLÚVEIS EM ÁGUA

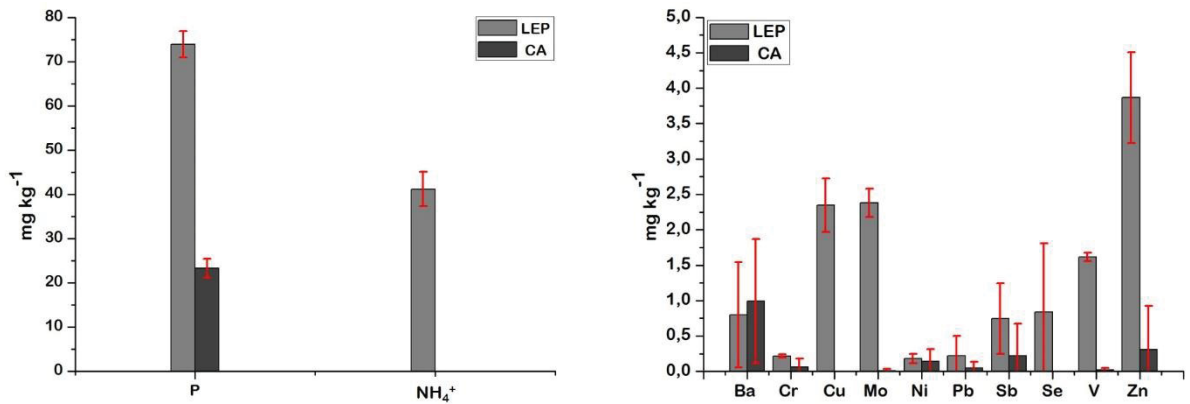
As solubilizações em água mais significativas foram de K, Na, Ca e Mg com concentrações de: K de 361,36 mg kg⁻¹ (LEP) e 1861,55 mg kg⁻¹ (CA); Na de 112,70 mg kg⁻¹ (LEP) e 338,24 mg kg⁻¹ (CA); Ca de 109,20 mg kg⁻¹ (LEP) e 300,76 mg kg⁻¹ (CA) e Mg de 264,27 mg kg⁻¹ (LEP) e 219,76 mg kg⁻¹ (CA) (Figura 7). Xu (2013) relacionou a elevada solubilização de K, Na, Ca e Mg às concentrações presentes na matriz do biocarvão. Entretanto esta observação não explica o CA mostrar os maiores teores solubilizados. Para compreender os processos de solubilização, é preciso identificar em quais substâncias químicas estes elementos estão presentes.

Figura 7 - Teores de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na do lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA) solúveis em água



A solubilização do P foi superior no LEP, com teores solubilizados de 74,09 mg kg⁻¹ (LEP) e 23,33 mg kg⁻¹ (CA) (Figura 8). Apesar do P estar em maior concentração na matriz do LEP, avaliar os processos de solubilização do P é considerado complexo, uma vez que as interações entre Fe-P, Ca-P e Al-P ocorrem (Xu, 2013).

Figura 8 - Concentrações de NH_4^+ , P e microelementos do lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA) solúveis em água



Valores de referência CONAMA 375/2006: As 41 mg kg⁻¹; Ba 1300 mg kg⁻¹; Cd 39 mg kg⁻¹; Pb 300 mg kg⁻¹; Cu 1500 mg kg⁻¹; Cr 1000 mg kg⁻¹; Mo 50 mg kg⁻¹; Ni 420 mg kg⁻¹; Se 100 mg kg⁻¹; Zn 2800 mg kg⁻¹.

A solubilização do NH_4^+ ocorreu apenas no LEP já que o CA não apresentou concentrações de nitrogênio amoniacal em sua composição. Xu (2013) considera que a adsorção do NH_4^+ nos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos pode influenciar no processo de solubilização.

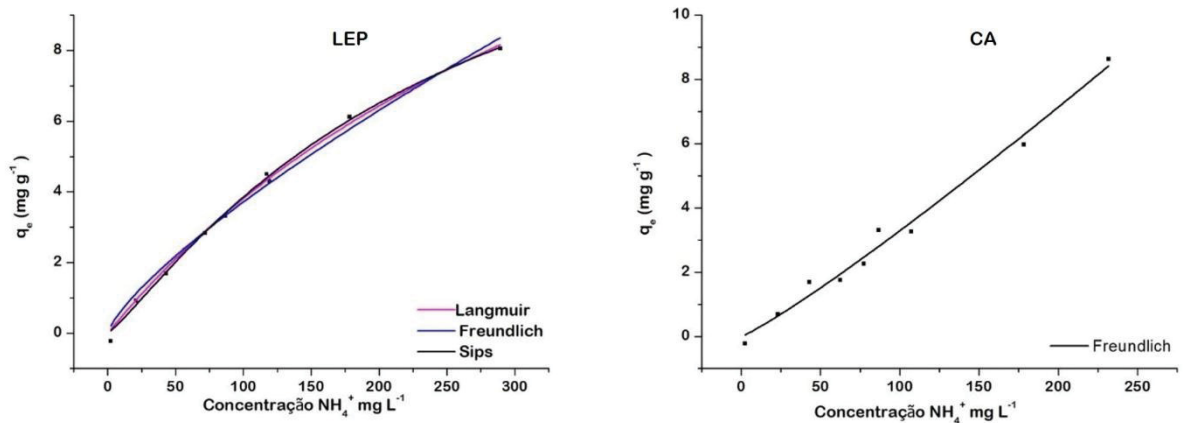
Com relação aos microelementos (Figura 8), não foi observado solubilização de Ag, As e Cd tanto no LEP quanto no CA. As solubilizações dos microelementos ocorreram predominantemente no LEP com exceção do Ba. De qualquer modo, as concentrações solubilizadas foram comparadas com as resoluções CONAMA 375/06 e SEMA 001/07, que estabelecem valores de referência visando benefícios à agricultura e evitando riscos à saúde pública e ao ambiente. Os microelementos que apresentaram solubilização estão abaixo dos valores permissíveis determinados pelas resoluções anteriormente citadas.

Embora a proposta seja utilizar o LEP como adsorvente, essa avaliação comparativa é importante para garantir a sanidade ambiental do lodo pirolisado em um possível uso do material para remediação de áreas contaminadas. A maior preocupação é o lançamento de formas solúveis de microelementos com alto potencial de toxicidade, como, Ag, As, Cd, Cr, Ni, Pb e Sb.

2.5.6 ENSAIO DE ADSORÇÃO COM PADRÃO DE NH_4Cl

Os dados experimentais do LEP e CA foram ajustados aos modelos de Langmuir, Sips e Freundlich, por meio de regressão não linear utilizando o *software* Origin® 8.0. A Figura 9 mostra os ajustes dos modelos de Langmuir, Sips e Freundlich aos dados experimentais da adsorção do NH_4^+ do padrão de NH_4Cl pelos adsorventes LEP e CA.

Figura 9 - Ajustes dos modelos Langmuir, Sips e Freundlich para o lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)



Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros estimados para cada isoterma. Para o LEP, os coeficientes de determinação (R^2) foram de 0,996 para Langmuir, 0,996 para Sips e 0,988 para Freundlich. Os coeficientes não apresentam diferença significativa, o que dificulta a escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. Ferreira (2014) utilizou o parâmetro estatístico SS (Sum of Squares) como critério na escolha do modelo. O parâmetro SS foi obtido no *software* Origin® 8.0 após ajuste dos modelos. O menor valor de SS indica o melhor ajuste aos dados experimentais. Para o LEP, pelo cálculo do SS, o modelo que melhor representa os processos de adsorção do NH_4^+ foi o modelo de Sips, com SS de 0,15 enquanto para o modelo de Langmuir o parâmetro SS foi de 0,22. A capacidade máxima de adsorção foi de $20,5 \text{ mg g}^{-1} \text{ NH}_4^+$ para Langmuir enquanto o modelo de Sips de $14,8 \text{ mg g}^{-1} \text{ NH}_4^+$ (Tabela 2).

TABELA 2 - Parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de isotermas de adsorção de NH_4^+ de Langmuir, Sips e Freundlich do LEP e CA

Modelo	Parâmetros	LEP	Desvio padrão	CA	Desvio padrão
Langmuir	Q_{sat} (mg g^{-1})	20,45	1,84	-	-
	K_L (L mg^{-1})	0,0023	$2,88 \times 10^{-04}$	-	-
	R^2	0,9955	-	-	-
	SS	0,22	-	-	-
Sips	Q_{sat} (mg g^{-1})	14,78	2,220	-	-
	K_g (L mg^{-1})	0,0017	$4,52 \times 10^{-04}$	-	-
	n	1,1597	0,0976	-	-
	R^2	0,9964	-	-	-
	SS	0,15	-	-	-
Freundlich	K_F (L mg^{-1})	0,11027	0,0211	0,0190	0,007
	n	1,3092	0,0646	0,8936	0,055
	R^2	0,9875	-	0,9848	-
	SS	0,61	-	0,80	-

Parâmetros: Q_{sat} (mg g^{-1}) – capacidade máxima de saturação; K_L – (Langmuir) corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (L mg^{-1}); K_F - constante de Freundlich representa o coeficiente de distribuição ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$); K_g - corresponde à constante de equilíbrio de adsorção de Sips (L mg^{-1}); n expoente adimensional; SS - Soma dos quadrados.

Foi possível calcular o fator R_L para os modelos Sips e Langmuir, ajustados para os dados do LEP, o qual indica se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável. O fator R_L obtido foi de 0,65 para o modelo de Sips e 0,58 para Langmuir indicando que o processo é favorável para ambos. O parâmetro “n” de Freundlich também indica se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. Os valores de n no LEP foram de 1,16 (Sips) e 1,31 (Freundlich). Valores de n maior que uma unidade indicam que ocorre adsorção física (Chand, 2014).

O CA apresentou comportamento linear com distribuição exponencial nos ensaios de adsorção, como observado na figura 9. Este comportamento não permitiu que os ajustes para os modelos Langmuir e Sips fossem aplicados para obter os parâmetros Q_{sat} e K (Febrianto, 2009). O ajuste do modelo de Freundlich para o CA estimou valor de n de 0,89. De acordo com Panuccio (2009), valores de n menores que uma unidade sugere que há predomínio da adsorção química.

2.6 CONCLUSÕES

A análise de pH e pH_{PCZ} permitiu avaliar a necessidade de melhorar a CTC do biocarvão produzido. Com base na caracterização físico-química do lodo de esgoto natural e lodo de esgoto pirolizado, foi observado a decomposição de compostos orgânicos, principalmente pela redução de carbono e nitrogênio. Entretanto, a temperatura e tempo de pirólise não foram suficientes para decompor todo o NH_4^+ .

A área de superfície específica do LEP foi de $30,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto a do CA apresentou área de superfície específica de $602,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Embora a diferença da ASE seja expressiva, utilizar a pirólise como tratamento do LE é uma forma de manter os grupos carboxílicos e fenólicos como sítios de adsorção significativos nos mecanismos de adsorção do NH_4^+ .

As concentrações dos macros e microelementos, realizados nos testes de solubilização em água, quando comparados aos padrões de lançamento determinados pelas resoluções CONAMA N° 375/06 e SEMA N° 001/07, garantem que os elementos solúveis não causem risco ambiental.

Os ensaios e ajustes dos modelos de adsorção permitiram avaliar o processo de adsorção do NH_4^+ , porém não levaram em consideração a coexistência de outros cátions como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} .

Com base nos dados experimentais e análise do parâmetro SS, o modelo de Sips (Freundlich-Langmiur) foi o que melhor representou os processos de adsorção do NH_4^+ quando utilizado o LEP como adsorvente.

2.7 REFERÊNCIAS

- AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D. DIAMADOPOULOS, E. - Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 101: 72-78, 2013.
- AMELOOT, N.; SLEUTEL, S.; DAS, K. C.; KANAGARATNAM, J.; NEVE, S. F. - Biochar amendment to soils with contrasting organic matter level: effects on N mineralization and biological soil properties. *GCB Bioenergy* 7, 135–144, 2015.
- APHA - American Public Health Association American Water Works Association Water Pollution Control Federation American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19 ed. Washington: APHA, 2012.

- BANSAL R. C.; GOYAL, M.; Activated carbon adsorption. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2005.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A de. Lodo de Esgoto – Impactos Ambientais na Agricultura. Jaguariúna. EMBRAPA Meio Ambiente, 2006. 349 p.
- BREULMANN, M.; SCHULZ, E.; AFFERDEN, M.; MÜLLER, R. A.; FÜHNER, C. - Hydrochars derived from sewage sludge: effects of pre-treatment with water on char properties, phytotoxicity and chemical structure. Archives of agronomy and soil science, vol. 64, no. 6, 860–872, 2018.
- CHAND, P., SHIL, A. K., SHARMA, M., PAKADE, Y. B. Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. International Biodeterioration & Biodegradation. 90, 8 – 16, 2014.
- CHENG, C. H.; LEHMANN, J.; ENGELHARD, M.; - Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 1598–1610, 2008.
- CHIRENJE, T.; MA, L.Q. - Impact of high-volume wood-fired boiler ash amendment on soil properties and nutrients. Soil Science and Plant Analysis 33 (1 e 2), p. 1-17, 2002.
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 375/2006, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Resoluções 2006.
- Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em 10 de janeiro de 2017.
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho. Resoluções 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em 07 de agosto de 2018.
- FEBRIANTO, J., KOSASIH, A.N., SUNARSO, J., JU, Y.-H., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. - Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. J. Hazard. Mater. 162, 616–645, 2009.
- FIGUEIREDO, N. A.; COSTA, L. M.; MELO, L. C. A. ; SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J.- Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. Revista Ciência Agronômica, v. 48, nº3, p. 395-403, 2017.

- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. - Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press. London. p. 41, 1982.
- HALIM, A. A.; LATIF, M. T.; ITHNIN, A. - Ammonia Removal from Aqueous Solution Using Organic Acid Modified Activated Carbon. World Applied Sciences Journal 24, 01-06, 2013.
- HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V. CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. - Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. Journal of Environmental Management, v. 92, n. 1, p. 223-228, 2011.
- JIN, Q.; HUANG, L.; LI, A.; SHAN, A. - Quantification of the limitation of Langmuir model used in adsorption research on sediments via site energy heterogeneity.
- JEPPU G. P.; CLEMENT, P. - A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH dependent adsorption effects. Journal of Contaminant Hydrology 129-130, 46-53, 2012.
- LEHMANN, J., JOSEPH, S. - Biochar for environmental management: an introduction. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management Science and Technology. Earthscans, UK, pp. 1–12, 2009.
- LEITÃO, A. Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI. Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting. ISSN: 2183-3826. Vol 1, N° 2, 2015.
- LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; WANG, X.; QI, Y.; ZHAO, Y.; LI, Y. Preparation of sludge based active carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye Wastewater treatment. Desalination, v. 278, 179 – 185, 2011.
- LIU Y.; LIU Y-J. - Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Science Direct. Separation and Purification Technology 61, 229-242, 2007.
- LIU, K.; LI, H.; WANG, Y. - Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 477: 35–41, 2015.
- LU, H.; ZHANG, W.; WANG, S.; ZHUANG, L.; YANG, Y.; LIAN, R. -Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. Journal of analytical and applied pyrolysis. Journal of analytical and applied pyrolysis, v. 102, p.137-143, 2013.
- MARCONDES, J. A. P.; CAIRES, E. F. - Aplicação de molibdênio e Cobalto na semente para cultivo da soja. Bragantia, Campinas, v.64, n.4, p.687-694, 2005.

- MENG, J.; FENG, X.; DAI, Z.; LIU, X.; WU, J.; Xu, J. - Adsorption characteristics of Cu (II) from aqueous solution onto biochar derived from swine manure. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 7035-7046, 2014.
- PANUCCIO M. R., SORGONÀ, A., RIZZO, M., CACCO, G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Bath experimental studies. *Journal of Environmental Management* 90, 364 – 374, 2009.
- PARANÁ. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Resolução SEMA 001/07. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Curitiba, Paraná, 2007. Disponível em http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RE_SOLUCOES/RESOLUCAO_SEMA_01_2007.pdf. Acesso em 28 de julho de 2018.
- RAFIQ, M. K.; BACHMANN, R. T.; RAFIQ, M. T.; SHANG, Z.; JOSEPH, S.; LONG, R. - Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*Zea mays L.*) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. *Balance. PLoS ONE* 11 (6), 2016.
- REEVES, J.B. McCARTY, G. W.; RUTHERFORD, D. W.; WERSHAW, R. L. - Near infrared spectroscopic examination of charred pine wood, bark, cellulose and lignin: implications for the quantitative determination of charcoal in soils. *Journal Near Infrared Spectroscopy*, v. 15, p. 307-315, 2007.
- ROSA, A. P. Aproveitamento de biogás e lodo excedente de reatores UASB como fonte de energia renovável em estações de tratamento de esgoto. 172 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, New York. (1998).
- SIPS R. - On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16, 490, 1948.
- SINGH, B.; SINGH, B. P.; COWIE, A. L. - Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 48, 516–525, 2010.
- SONG, W.; GUO M. - Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *J Anal Applied Pyrol* 94: 138-145, 2012.

- SMIDT, E.*et al* - Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: application in waste science. *Appl. Spectrosc.* v.56, p.1170 – 1175, 2002.
- SULIMAN, W.; HARSH, J. B.; ABU-LAI, N.; FORTUNA, A. M.; DALLMEYER, I.; PEREZ, M. G. – Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Energy*, vol. 84, pages 37-48, 2016.
- TSAI, W. T.; LIU, S.C.; CHEN, H.R.; CHANG, Y. M.; TSAI, Y. L. - Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*, 89(2), 198– 203, 2012.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils, Revision 1. Washington, DC, 2007.
- VU T. M.*et al* – Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*, v. 579, p.612-619, 2017.
- XU, G., WEI, L. L.; SUN, J.N.; SHAO, H. B.; CHANG, S. X.- What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism? *Ecological Engineering* 52, 119-124, 2013.
- WEBER, K.; QUICKER, P. – Properties of biochar – Review article. *Fuel*, vol. 217, pages 240-261, 2018.
- YU, Q.; XIA, D.; LI, H.; KE, L.; WANG, Y.; WANG, H.; ZHENG, Y. e LI, Q. - Effectiveness and mechanisms of ammonium adsorption on biochars derived from biogas residues. *The Royal Society of Chemistry, RSC Adv.*, 6, 88373–88381, 2016.

3. CAPÍTULO II: ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PELO LODO DE ESGOTO PIROLISADO

3.1 RESUMO

Utilizar biocarvão, a partir de lodo de esgoto, como adsorvente de nitrogênio amoniacal pode ser uma alternativa para reduzir os teores de N-NH_4^+ , em altas concentrações, no lixiviado de aterro sanitário. Este efluente precisa atender a resolução CONAMA Nº 430/11 a qual permite que concentrações de até 20 mg L^{-1} de N-NH_4^+ sejam lançadas nos corpos hídricos. Para utilizar o biocarvão como adsorvente de nitrogênio amoniacal, foi levado em consideração a temperatura de pirólise do lodo de esgoto e aumento do pH, após pirólise, para aumentar as cargas negativas na superfície do biocarvão e consequentemente a eficiência na adsorção de N-NH_4^+ . O lixiviado de aterro sanitário, de composição complexa, mostrou concentração de N-NH_4^+ de 3000 mg L^{-1} , além de outros cátions como Na^+ e K^+ com concentrações de 2088 e 1640 mg L^{-1} , respectivamente. Portanto, além da adsorção do N-NH_4^+ , foram avaliadas concentrações de Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, N-NH_4^+ , Ni, P, Pb, Se, Sb, V e Zn presentes no lixiviado. Os ensaios de adsorção usando o biocarvão foram comparados com o carvão ativado. Redução da concentração 16% de N-NH_4^+ foram observados com o uso do biocarvão e 19% com uso do carvão ativado. Os elementos P, Ca, Al e Na foram solubilizados durante os ensaios de adsorção com biocarvão, enquanto o carvão ativado mostrou solubilização para Al, Ca e Mn. Os metais traços estão em concentrações abaixo das determinadas pela resolução CONAMA Nº 430/11, tanto no lixiviado puro quanto em solução após os ensaios. A adsorção dos microelementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, V e Zn foram mais eficientes com o uso do carvão ativado. Nos ensaios de dessorção do N-NH_4^+ , foi observado percentual de difusividade de 19% para o lodo de esgoto pirolisado e 3,6% para o carvão ativado. O ensaio de difusividade indica baixa solubilização do N-NH_4^+ adsorvido.

Palavras-chave: Biocarvão. Difusividade. Pirólise.

3.2 ABSTRACT

The utilization of biochar produced from raw sewage sludge as an adsorbent of ammonium nitrogen can be an alternative to reduce N-NH_4^+ concentrations present in landfill leachate. CONAMA Resolution n. 430/11 specifies a value up to 20 mg L^{-1} the discharge of this wastewater in water bodies. In order to utilize the biochar as an adsorbent of ammonium nitrogen it was taken into consideration both the temperature of pyrolysis and the pH, before and after pyrolysis. This was considered in order to increase negative charges on the surface of the biochar and thus the increase of its adsorption capacity of N-NH_4^+ . The N-NH_4^+ concentration present in the landfill leachate used in this study was 3000 mg L^{-1} . Concentrations of other ions such as Na^+ and K^+ were 2088 mg L^{-1} and 1640 mg L^{-1} , respectively. Therefore, in addition to the adsorption of N-NH_4^+ concentrations of Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, N-NH_4^+ , Ni, P, Pb, Se, Sb, V and Zn present in the leachate were evaluated. Results of adsorption tests using biochar were compared with those of granular

activated carbon (GAC), whose values of concentration reductions of N-NH_4^+ were 16% for biochar and 19% for GAC. The results tests showed that P, Ca, Al and Na were solubilized from the biochar, whereas Al, Ca e Mn were solubilized from GAC. Trace metals were observed to be in concentrations below those specified by the CONAMA Resolution n. 430/11 for both raw landfill leachate and for the resulting wastewater after adsorption. Adsorption of microelements such as Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, V and Zn was more efficient for GAC than for biochar. Desorption tests of N-NH_4^+ from the biochar produced a value of 19% whereas for GAC the value was 3.6%. Thus, the result of the diffusivity tests indicates low solubility of the N-NH_4^+ adsorbed.

Keywords: Biochar. Diffusivity. Pyrolysis.

3.3 INTRODUÇÃO

A geração e as características dos lixiviados de aterros sanitários estão relacionadas à decomposição anaeróbia de resíduos orgânicos nas células dos aterros e depende das condições operacionais do aterro, da quantidade de resíduos depositada e da pluviosidade.

Os lixiviados de aterros sanitários são classificados de acordo com o seu estágio de biodegradação, isto é, em função da idade do aterro, a composição da matéria orgânica pode ser considerada como biodegradável ou recalcitrante. Uma característica comum dos lixiviados brasileiros é a elevada concentração de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal (Braga et al., 2012). Também estão associados à composição do lixiviado: (i) matéria orgânica dissolvida e particulada, metano, ácidos voláteis de cadeia curta e compostos refratários; (ii) compostos orgânicos de origem antropogênica, seja de efluentes industriais ou doméstico; (iii) macro elementos: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{+2} , Cl^- , Mn^{+2} , HCO_3^- e SO_4^{-2} e (iv) metais pesados: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn (Christensen, 1994).

Assim, em função da eficiência das estações de tratamento de águas residuárias e da toxicidade inerente à presença de substâncias tóxicas, o lançamento do lixiviado em corpos aquáticos receptores pode estar associado ao processo de eutrofização e ao comprometimento da vida aquática. Em particular, considerando a concentração de nitrogênio amoniacal, existe a necessidade de tratamento, podendo ser adotados processos como a adsorção, por exemplo.

Os mecanismos de adsorção do nitrogênio amoniacal dependem da área de superfície específica, CTC do mineral ou biossólido e funções orgânicas como ácidos carboxílicos e grupos hidroxilas (Yu, 2016).

Entre os sólidos utilizados como adsorventes do nitrogênio amoniacal presente em lixiviado de aterro sanitário, a vermiculita expandida e a zeólita apresentam-se como possíveis alternativas, isso em função da sua elevada capacidade de troca catiônica. Liu (2001) utilizou em seus experimentos zeólita natural na adsorção de NH_4^+ de solução sintética a partir do padrão de (NH_4Cl) e comparou ao efluente real, tendo obtido remoção de 92% e 93%, respectivamente. Por outro lado, Kargi (2003) comparou a eficiência da adsorção do NH_4^+ de lixiviado de aterro em carvão ativado e em zeólita. Em seus experimentos foi observada eficiência de redução de 30% para o CA, enquanto para a zeólita a eficiência foi de 40%. Karadag et al. (2008) utilizaram zeólita como adsorvente e observaram redução superior a 80% na concentração de nitrogênio amoniacal em solução padrão de NH_4Cl . Nos testes, estes autores avaliaram a interferência dos cátions K^+ , Na^+ e Mg^{+2} no processo de adsorção e concluíram que estes íons competem com o NH_4^+ pelos sítios do adsorvente. Ferreira (2014) obteve redução nas concentrações de NH_4^+ de lixiviado de aterro de 37% quando o adsorvente utilizado foi a vermiculita e 44,7% quando foi utilizada zeólita. Dias et al. (2015), por outro lado, obtiveram redução de 84% na concentração de NH_4^+ de lixiviado de aterro quando a vermiculita expandida natural foi utilizada como adsorvente.

Uma outra alternativa para a adsorção de nitrogênio amoniacal é o uso de biocarvões produzidos a partir de lodo de esgoto, biomassa vegetal, dejetos suíno, entre outros (Wang, 2015; Liang, 2016; Yu, 2016; Vu, 2017; Shang, 2018). Apesar de apresentarem características particulares em função do material de origem, tem sido observado que a temperatura de pirólise e ativação dos biocarvões atuam em relação ao aumento da área de superfície específica e das cargas superficiais, o que interfere positivamente na capacidade de adsorção do nitrogênio amoniacal (Lu, 1995; Lehmann, 2009; Weber, 2018).

Assim o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o uso de lodo de esgoto pirolisado como adsorvente do nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário. Como material adsorvente de referência foi utilizada amostra de carvão ativado comercial.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 AMOSTRAGEM DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

A amostra de lixiviado foi coletada no Aterro Sanitário de Curitiba (25°39'41"S e 49°25'2"W) em julho de 2016, armazenada em garrafas plásticas de 1 litro e submetida a congelamento.

3.4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LIXIVIADO DE ATERRO

As concentrações dos elementos Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sb, V e Zn foram determinadas pelo método de extração EPA 3015 A. Os experimentos foram realizados em triplicata, em tubos de teflon, com as amostras digeridas em presença de 1 mL de H₂O₂, 9 mL de HNO₃ concentrado e 3 mL de HCl concentrado. A digestão foi realizada em forno tipo micro-ondas, sendo que as amostras foram submetidas à rampa de aquecimento de 15 °C por 4 minutos e 30 segundos, até atingir a temperatura de 175 °C. Esta temperatura foi mantida por 19 minutos e 30 segundos, em potência de 1800 W. As concentrações dos elementos supracitados foram determinadas por espectroscopia ótica por emissão com plasma indutivo acoplado (ICP-AES, modelo VARIAN 720 ES).

A análise de nitrogênio amoniacal foi realizada pelo método titulométrico 4500 NH₃ C (APHA et al., 2012).

3.4.3 ADSORÇÃO DO NH₄⁺, MACRO E MICROELEMENTOS DO LIXIVIADO

Para os ensaios de adsorção, foram pesados 1,5 g de LEP e CA, em tubos falcon de 50 mL e adicionados 30 mL de lixiviado de aterro sanitário. As análises foram realizadas em triplicata. As amostras foram mantidas sob agitação a 50 rpm, em agitador orbital (Novatecnica, N715), a 25 °C por 4 horas. As suspensões foram centrifugadas a 1500 rpm e o sobrenadante foi filtrado. Uma alíquota de 5 mL do filtrado foi transferida para tubo de teflon para digestão pelo método EPA 3015 A (US EPA, 2007), conforme descrito no item 2.4.3.3 (composição química por métodos de digestões líquidas). As concentrações dos elementos Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sb, V e Zn foram determinadas por espectroscopia ótica por emissão com plasma indutivo acoplado (ICP-AES, modelo VARIAN 720 ES). O volume restante foi utilizado para determinar a concentração de N-NH₄⁺ pelo método titulométrico 4500 NH₃ C (APHA et al, 2012).

3.4.4 ENSAIO DE DESSORÇÃO DO NH_4^+ DO LEP

Após o ensaio de adsorção, as amostras de LEP e CA, utilizadas nas triplicatas, foram transferidas para os respectivos copos de b quer com a finalidade de unir o volume total utilizado no experimento. O volume final foi homogeneizado com 100 mL de água deionizada, centrifugada; o sobrenadante foi descartado e os sólidos resultantes foram secos em estufa a 40  C por 36 horas. Em tubos falcon de 50 mL, foram pesados 1,5 g do LEP e 1,5 g do CA e adicionados 30 mL de ácido cítrico 0,01 mol L⁻¹, ambos em triplicata. Na primeira extra o o tempo de contato foi de 2 horas, sendo 1 hora em agitador orbital, a 50 rpm e temperatura de 25  C e 1 hora em repouso. A suspensão foi centrifugada a 1500 rpm, e a concentra o de N-NH₄⁺ presente no sobrenadante foi determinada pelo método do fenato (APHA et al., 2012).   amostra remanescente no tubo de centrífuga foram adicionados 30 mL da mesma soluço extratora ( cido cítrico 0,01 mol L⁻¹), com repeti es do procedimento até o total de 4 extra es. Os tempos parciais de contato de cada extra o (agita o mais repouso) foram de 2, 12, 24 e 48 horas, com tempo total acumulado de 86 horas.

Foram ajustadas equa es parabólicas de difusão usando teores acumulados de NH₄⁺ no tempo (t) relativo ao total acumulado liberado ao final do tempo, conforme Equa o (5):

$$Mt/Mo = a + kt^{1/2} \quad (5)$$

Em que:

Mt = concentra es acumuladas de NH₄⁺ (mg kg⁻¹), liberadas até o tempo t (h)

Mo = concentra es acumuladas de NH₄⁺ no tempo total do experimento

a = coeficiente angular

t = tempos de equilíbrio acumulados

k = taxa de libera o de NH₄⁺ (mg)/kg de lodo pirolisado por h^{1/2}.

Nota: para o ajuste da equa o parabólica de difusão foram utilizados os valores médios.

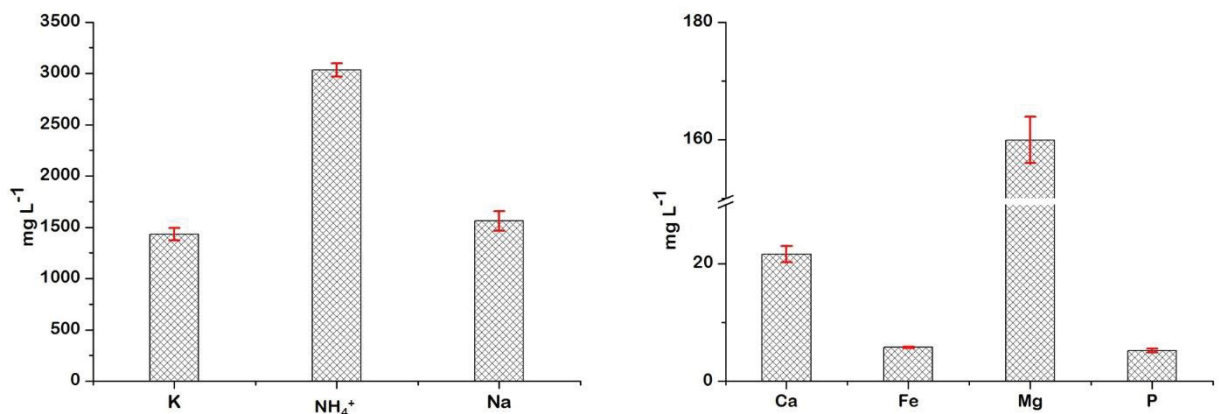
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LIXIVIADO DE ATERRO

O resultado das análises do lixiviado do Aterro Sanitário de Curitiba apresentou concentrações elevadas de N-NH_4^+ , Na^+ e K^+ , cujas concentrações obtidas foram de 3000 mg L^{-1} , 2088 mg L^{-1} e 1640 mg L^{-1} , respectivamente (Figura 10). Entretanto, a Resolução CONAMA nº 430/11 estabelece valores de referência, para lançamento deste efluente na concentração máxima permitida para o nitrogênio amoniacal de, no máximo, 20 mg L^{-1} . Entretanto, esta Resolução não especifica concentrações de referência para lançamento de Na e K no lixiviado de aterro.

As concentrações determinadas no lixiviado encontram-se dentro da faixa de concentrações registradas em lixiviados de aterros no Brasil. Souto e Povinelli (2007) fizeram um levantamento com registro das concentrações máximas para: $\text{N-NH}_4^+ = 3000 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{P}_{\text{total}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Fe} = 206 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Mn} = 2,6 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Cu} = 0,6 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Ni} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Cr} = 0,8 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Cd} = 0,26 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Pb} = 2,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Zn} = 8,0 \text{ mg L}^{-1}$.

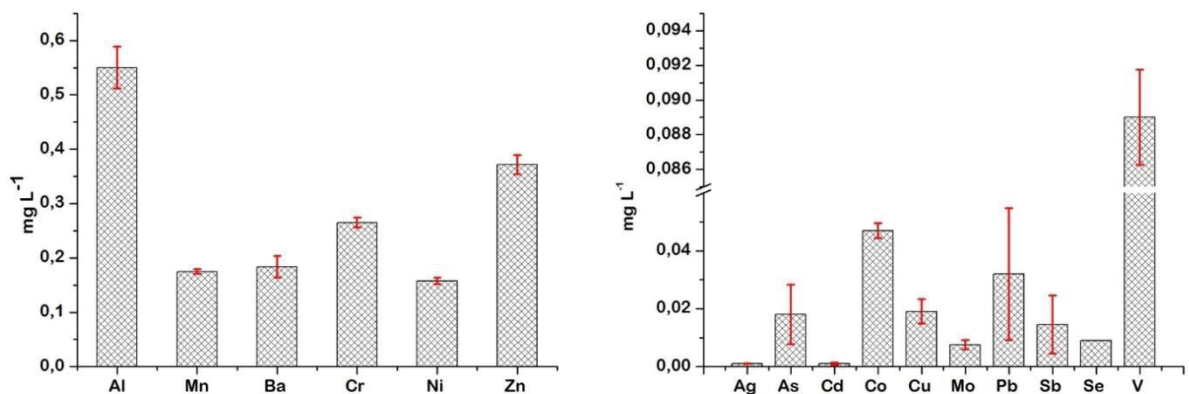
Figura 10 – Concentrações de Ca, Fe, K, Mg, Na, NH_4^+ e P no lixiviado de aterro sanitário.



As concentrações de Fe e Mn foram de $5,36 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Conforme a resolução CONAMA N° 430/11, ambos atendem os valores determinados pela Resolução que são de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe dissolvido e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Mn.

Na (Figura 11) são apresentadas as concentrações de Al e microelementos. Quando comparamos com os valores descritos por Souto e Povinelli (2007), observamos teores inferiores para os elementos P_{total} , Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Cd, Pb e Zn. Apenas o $N-NH_4^+$ apresentou teores compatíveis com o máximo observado por eles.

Figura 11- Concentrações de Al, Mn e microelementos do lixiviado de aterro sanitário.



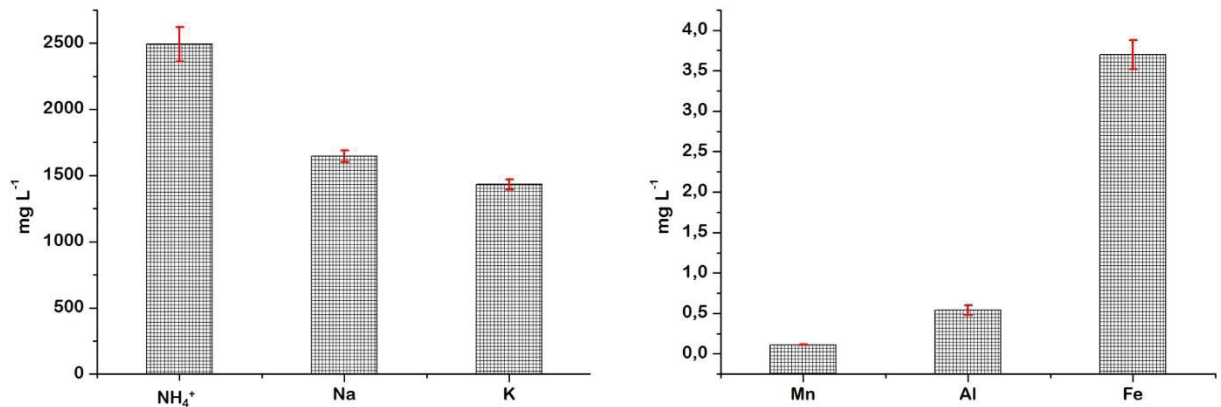
Valores de condições e padrão de lançamento de efluente CONAMA 430/2011: As 0,5 mg L⁻¹; Ba 5,0 mg L⁻¹; Cd total 0,2 mg L⁻¹; Pb 0,5 mg L⁻¹; Cu dissolvido 1 mg L⁻¹; Fe dissolvido 15 mg L⁻¹; Mn 1,0 mg L⁻¹; Ag 0,1 mg L⁻¹; Se 0,3 mg L⁻¹ e Zn total 5,0 mg L⁻¹.

As concentrações dos microelementos estão abaixo dos valores especificados pela Resolução CONAMA nº 430/11, portanto, não comprometem o lançamento nos corpos hídricos. Entretanto, em função da relação entre o nitrogênio e o processo de eutrofização dos corpos aquáticos, é necessário que a concentração de nitrogênio amoniacal dos lixiviados de aterro seja reduzida antes do lançamento.

3.5.2 ADSORÇÃO DO NH_4^+ , MACRO E MICROELEMENTOS DO LIXIVIADO

As concentrações dos macros e microelementos determinados na solução após adsorção pelo LEP são apresentadas nas Figuras 12 e 13. As maiores concentrações observadas foram para o $N-NH_4^+$, Na e K, com valores médios de 2491,7 mg L⁻¹, 1647,2 mg L⁻¹ e 1432,4 mg L⁻¹, respectivamente.

Figura 12 – Concentrações de Al, Fe, K, Mn, Na e NH_4^+ em solução após adsorção em lodo de esgoto pirolisado (LEP)

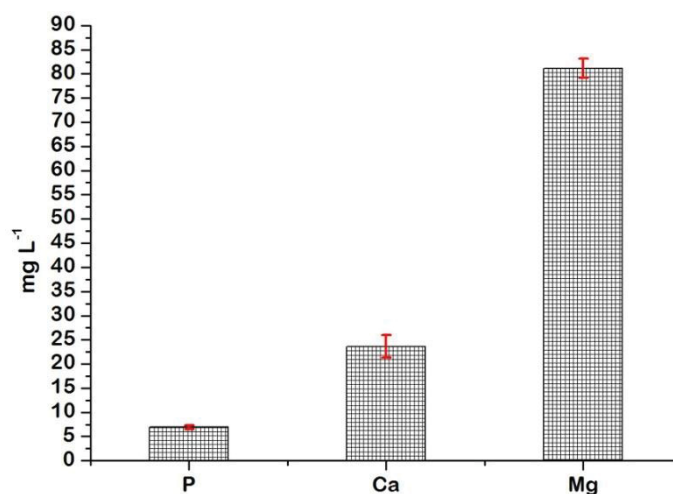


Conforme apresentado na Figura 12, foi observada redução na concentração de N-NH_4^+ de $445,8 \text{ mg L}^{-1}$, o que representa eficiência na adsorção de N-NH_4^+ de 16%. Entretanto, a eficiência não está relacionada somente às propriedades que o biocarvão apresenta como adsorvente, também está relacionada à presença dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos. É preciso considerar que, tanto o LEP quanto o lixiviado de aterro, apresentam composição química complexa e que durante a adsorção outros cátions também competem pelos sítios ativos da superfície do adsorvente como, por exemplo, o Na^+ , o K^+ , o Ca^{2+} e o Mg^{2+} e suas interações. Lumbanraja e Evangelou (1994) avaliaram a interrelação dos cátions NH_4^+ e K^+ nos processos de adsorção/dessorção em solos e observaram competitividade entre eles quando em presença de solução contendo Ca^{2+} .

Shang (2018) avaliou a adsorção do NH_4^+ à coexistência dos cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} uma vez que estão presentes em vários tipos de efluentes. A primeira observação é relativa ao pH, pois o NH_4^+ compete com íons H^+ . Este autor também observou que a capacidade máxima de adsorção do nitrogênio amoniacal ($9,38 \text{ mg g}^{-1}$) foi superior quando a solução não apresentava íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , enquanto na presença dos íons citados a capacidade máxima de adsorção variou entre $3,63 \text{ mg g}^{-1}$ e $8,25 \text{ mg g}^{-1}$ na ordem de presença $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Apesar da coexistência de outros cátions que, possivelmente, limitariam a adsorção do nitrogênio amoniacal, foi observada a solubilização para os íons Na^+ e Ca^{2+} provenientes do LEP. Esta observação pode indicar que a ordem de adsorção seja condicionante às

propriedades do adsorvente ou o comportamento na presença de outros íons. Uma hipótese é que a alta concentração de nitrogênio amoniacal, presente no lixiviado de aterro, não sofre interferência desses cátions. As análises apresentam adsorção apenas para N-NH_4^+ , K e Mg e, ainda assim, com maior adsorção para o N-NH_4^+ , que é o íon de interesse.

Figura 13 – Concentrações de P, Ca e Mg em solução após adsorção em lodo de esgoto (LEP)



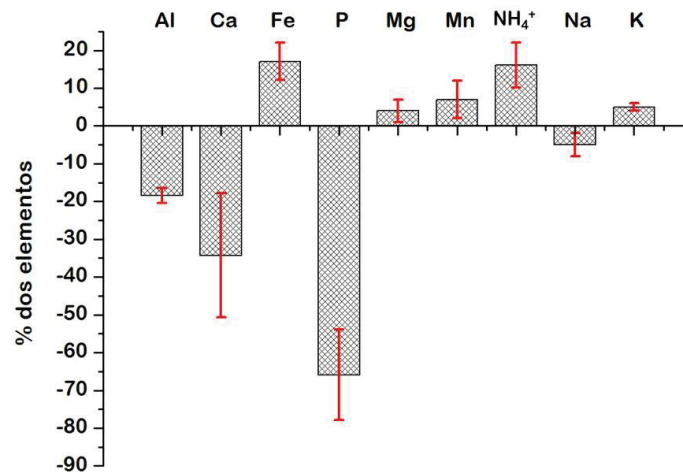
Além dos sítios de adsorção, citados anteriormente, Yu (2016) avaliou os mecanismos de adsorção do nitrogênio amoniacal e observou que estruturas de SiO_2 e carbonatos ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), presentes nas cinzas do biocarvão, também funcionam como sítios de adsorção de N-NH_4^+ . Estas afirmações resultaram de observações para o biocarvão produzido a partir de dejetos suínos e a partir de biomassa vegetal (palha), pirolisados a 500 °C. Este autor observou que a área de superfície específica não representou interferência significativa nos processos de adsorção, atribuindo aos grupos funcionais o principal mecanismo de adsorção.

Conforme apresentado na Figura 14, os percentuais positivos indicam adsorção para NH_4^+ , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Mn^+ e K^+ de 16%, 17%, 4%, 7% e 5%, respectivamente. Enquanto os percentuais negativos indicam incremento das concentrações de Al^{+3} , Ca^{+2} , P^- e Na^+ , nos percentuais de 18%, 34%, 66% e 5%, respectivamente. Este incremento nas concentrações sugere dessorção ou troca catiônica destes elementos.

O sódio, apesar da elevada concentração (1647 mg L^{-1}), foi o elemento que apresentou menor dessorção em relação aos demais.

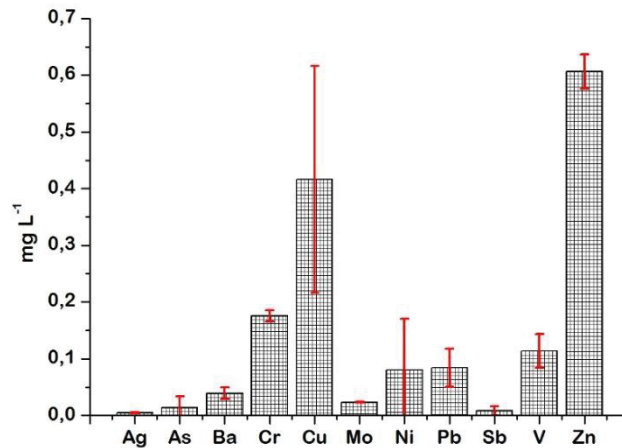
O contrário ocorreu com o fósforo que apresentou incremento de 66% na concentração. Xu (2013), ao avaliar a solubilização dos elementos presentes no biocarvão, considerou as interações Fe-P, Ca-P e Al-P. Embora o valor relativo do fósforo apresente-se elevado, sua concentração passou de $4,05 \text{ mg L}^{-1}$ para $6,91 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo em solução.

Figura 14 – Percentuais de adsorção e solubilização dos macros elementos em lodo de esgoto pirolisado (LEP)



As concentrações dos microelementos após adsorção em LEP são apresentadas na Figura 15. As maiores concentrações em solução foram as do Cu e do Zn, que apresentaram um acréscimo de $0,41 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Mesmo com o aumento significativo nas concentrações destes elementos, quando comparado às concentrações iniciais, todos os microelementos estão abaixo dos valores de referência especificados pela Resolução CONAMA nº 430/11.

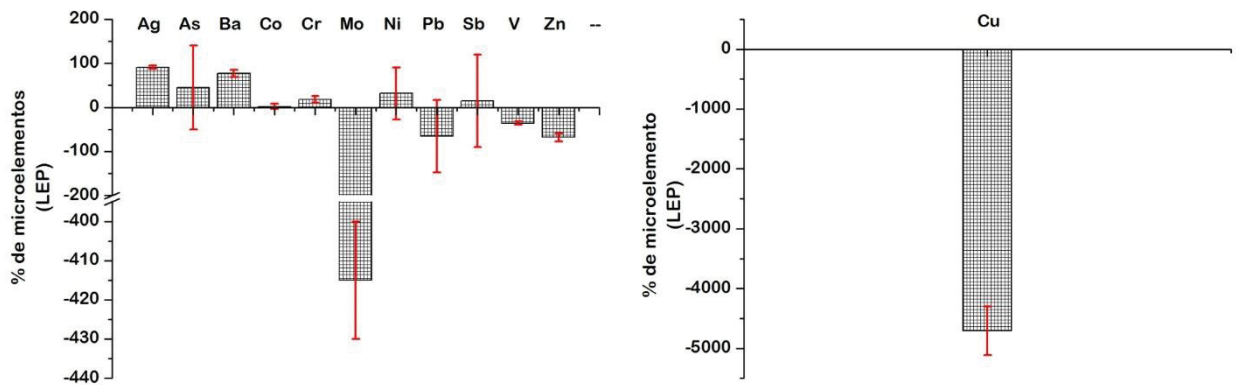
Figura 15 – Concentrações dos microelementos em solução após adsorção em lodo de esgoto pirolisado (LEP)



Valores de condições e padrão de lançamento de efluente CONAMA 430/2011: As 0,5 mg L⁻¹; Ba 5,0 mg L⁻¹; Cd total 0,2 mg L⁻¹; Pb 0,5 mg L⁻¹; Cu dissolvido 1 mg L⁻¹; Fe dissolvido 15 mg L⁻¹; Mn 1,0 mg L⁻¹; Ag 0,1 mg L⁻¹; Se 0,3 mg L⁻¹ e Zn total 5,0 mg L⁻¹.

Os percentuais positivos, que caracterizam adsorção em LEP, foram observadas para a Ag, o As, o Ba, o Co, o Cr, o Ni e o Sb. Os percentuais negativos, com incremento das concentrações em solução, foram observados para o Cu, o Mo, o Pb, o V e o Zn. Avaliando as concentrações dos microelementos após a utilização do LEP como adsorvente, supõe-se que o incremento das concentrações em solução está relacionado à solubilização desses elementos ou a substituição de cátions. No entanto, os maiores percentuais de desorção foram para o Cu e para o Mo (Figura 16).

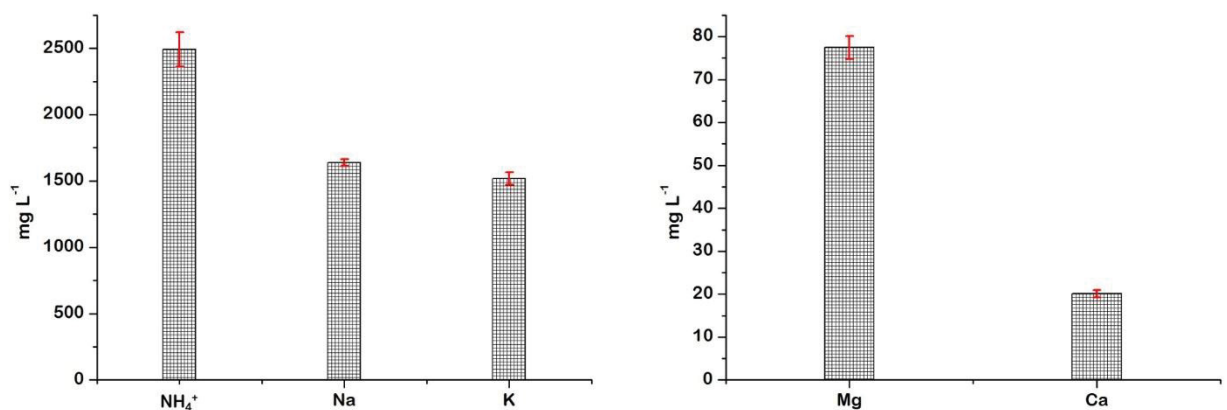
Figura 16 – Percentuais dos microelementos após adsorção em lodo de esgoto pirolisado (LEP)



Quando o CA foi utilizado como adsorvente, foram observadas algumas diferenças na adsorção tanto dos macros quanto dos microelementos. Na Figura 17 são apresentadas as concentrações de Ca, K, Mg, Na e NH_4^+ após adsorção em CA.

As maiores concentrações observadas foram similares às analisadas após uso do LEP como adsorvente. As concentrações de NH_4^+ , Na e K mostram valores médios de $2491,7 \text{ mg L}^{-1}$, $1639,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $1518,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 17 – Concentrações de Ca, K, Mg, Na e NH_4^+ em solução após adsorção pelo carvão ativado (CA)

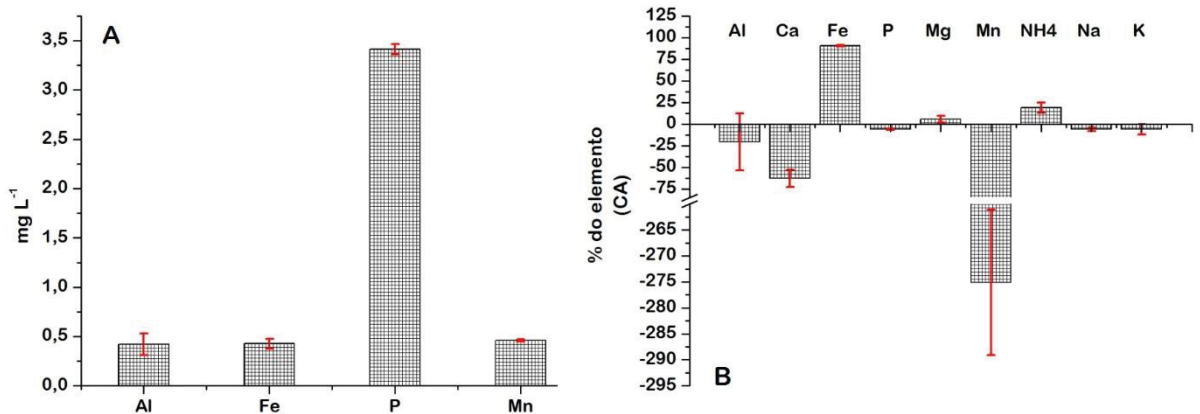


Os elementos adsorvidos pelo CA, com percentuais positivos, ocorreram para o Fe, o Mg e o N-NH_4^+ , sendo a maior adsorção para o Fe (Figura 18). Kouakou (2013) utilizou carvão ativado como adsorvente de Fe e Zn em soluções sintéticas cujas

concentrações iniciais eram de 50 mg Fe L⁻¹ e 80 mg Zn L⁻¹, e observou uma eficiência de 75% na redução destes metais em solução. Estes resultados são corroborados por aqueles obtidos nesta pesquisa, em que foi observada redução de 91% de Fe e 49% de Zn. As variações podem acontecer pela coexistência de outros metais no lixiviado e no CA.

O CA mostrou-se um adsorvente adequado para os microelementos presentes no lixiviado. Na Figura 19 B são apresentadas as eficiências de adsorção dos microelementos As, Co, Cr e Ni, com percentuais acima de 80%.

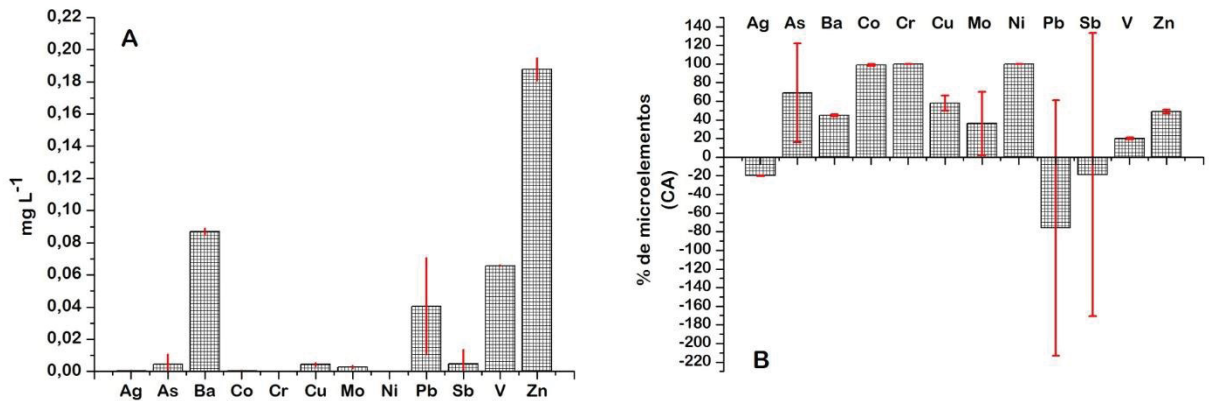
Figura 18 – Concentrações de Al, Fe, P e Mn em solução após adsorção em carvão ativado (CA) - A e percentuais após adsorção em carvão ativado (CA) - B



Embora a eficiência da adsorção em CA seja elevada, cabe salientar que as concentrações iniciais dos microelementos presentes no lixiviado de aterro são baixas. A própria composição química do CA apresenta baixas concentrações de microelementos. As diferenças na composição química e na área de superfície específica do LEP e CA justificam as variações na adsorção dos metais tanto pela área de superfície específica quanto pelos sítios de adsorção formado pelas funções orgânicas com presença do radical hidroxila (-OH).

Os percentuais negativos foram observados apenas para Ag, Pb e Sb, com aumento de 76 % na concentração de Pb e de 20 % nas concentrações de Ag e Sb. Apenas o Pb mostrou comportamento similar para o LEP como adsorvente, com aumento de 65 %.

Figura 19– Concentrações dos microelementos em solução após adsorção em CA (A) e percentuais após adsorção pelo CA (B)



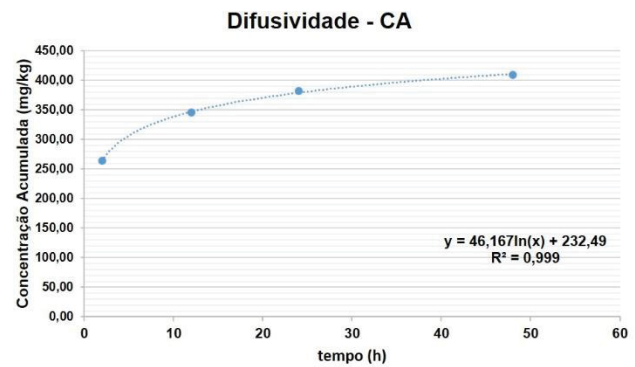
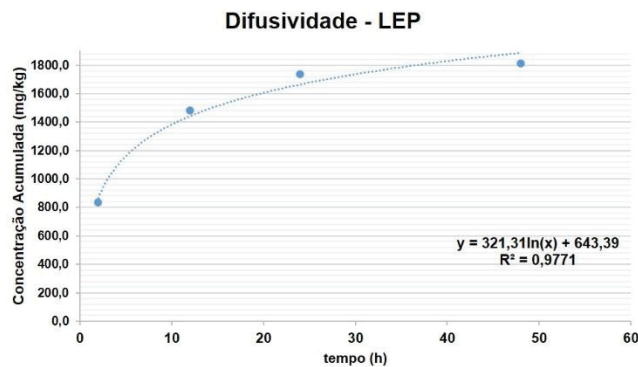
Comparando os resultados da adsorção para o LEP e para o CA, foram observadas algumas similaridades como a redução das concentrações de N-NH_4^+ e Mg^{+2} e dessorção de Ca^{+2} e Pb^{+2} .

Entretanto, em função da complexidade da matriz ambiental do lixiviado de aterro e do LEP são necessários maiores estudos nos processos de adsorção para compreender os mecanismos envolvidos pela coexistência de outros cátions.

3.5.3 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DO NITROGÊNIO AMONIAICAL

As concentrações de dessorção do N-NH_4^+ foram avaliadas em um período de 86 horas acumuladas (Figura 20). O ajuste da parábola de difusividade apresentou R^2 de 0,9771 para o LEP e R^2 de 0,999 para o CA. A concentração de dessorção, acumulada, foi de $1800 \text{ mg NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$ para o LEP, enquanto para o CA a concentração acumulada foi de $410 \text{ mg NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$. Os percentuais de dessorção do nitrogênio amoniacal foram de 19% e 3,6 %, respectivamente para o LEP e CA.

Figura 20 – Ajuste da parábola de difusividade para o lodo de esgoto pirolisado (LEP) e carvão ativado (CA)



Zeng (2016) simulou um modelo de adsorção para o nitrogênio amoniacal em que os processos de adsorção e dessorção procuram explicar como o fenômeno ocorre. A simulação trata da adsorção do íon NH_4^+ em superfície basal do grafeno com adsorção do íon pela função hidroxila, podendo ser pertencente a dos grupos fenólicos. A hipótese que este autor descreve é a formação de aglomerados do íon NH_4^+ nos microporos. Este comportamento reportado por Zeng (2016), com relação aos aglomerados, sugere que as interações eletrostáticas acabam sendo maiores que o potencial dispersivo. Levando em consideração a hipótese deste autor, justifica-se a difusividade no carvão ativado ser menor que no LEP, uma vez que o carvão ativado apresenta maior volume de microporos.

3.6 CONCLUSÕES

A eficiência da adsorção do nitrogênio amoniacal em LEP foi de 16 %, com redução de $445,8 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NH_4^+ . Também ocorreu a redução para os íons K^+ e Mg^{+2} de $3,58 \text{ mg L}^{-1}$ e $75,18 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Quando comparado ao CA, a redução de NH_4^+ foi de 19%, com redução de $538,23 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NH_4^+ e redução de Mg^{+2} de $4,78 \text{ mg L}^{-1}$.

Com base nas eficiências de adsorção do NH_4^+ pelo LEP e pelo CA, foi observado que os mecanismos de adsorção do NH_4^+ não ocorrem apenas em função da área de superfície específica. A adsorção ocorre também na presença de hidroxilas, como as dos compostos fenólicos. Apesar de alguns autores afirmarem a influência na adsorção do NH_4^+ na presença de outros cátions mono e bivalentes como Na, K, Ca e Mg, após os testes de adsorção observamos a solubilização de Na^+ e Ca^{+2} .

Com relação aos íons Na^+ e Ca^{+2} , em ambos os casos ocorreu solubilização do LEP nas concentrações de $91,80 \text{ mg L}^{-1}$ e $7,77 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

A adsorção dos microelementos foi mais evidente quando utilizado o CA. Desta forma, entende-se que os mecanismos de adsorção com relação aos microelementos, principalmente, se dão de formas diferentes quando comparamos a adsorção utilizando LEP e o CA.

Com relação aos ensaios de dessorção, após o ajuste da parábola de difusividade, observamos a dessorção de 19% de NH_4^+ no LEP e 3,6% de NH_4^+ no CA.

Conclui-se que o LEP pode ser uma alternativa para adsorção de N-NH_4^+ de lixiviado de aterro e outros macros e microelementos.

3.7 REFERÊNCIAS

- APHA - American Public Health Association American Water Works Association Water Pollution Control Federation American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19 ed. Washington: APHA, 2012.
- BRAGA, M. C. B.; AISSE, M. M.; STEINER, P. A.; DIAS, N. C.; BARÉS, M. E.; TANAKA, G. T.; RIBEIRO, C. B. - Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes: caracterização de lixiviados. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.
- BRASIL - Ministério das Cidades. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS): diagnóstico dos serviços de água e esgotos referente ao ano de 2015. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2015>>. Acesso em 02 de janeiro de 2018.
- CHRISTENSEN, T. H., KJELDSSEN, P., ALBRECHTSEN, H., HERON, G., NIELSEN, P. H., BJERG, P. L., HOLM, P. E. Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 24(2), 119–202; 1994.
- DIAS, N. C.; FERREIRA, P. A. S. e BRAGA, M. C. B. – Characterization and modification of a clay mineral used in adsorption tests. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 3, 277-288, 2015.
- FERREIRA, P. A. S. - Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção. Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de

Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2014.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível em:

<<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv45351.pdf>>. Acesso em 02 de janeiro de 2018.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. - Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Process Biochemistry* 38, 1413-1420, 2003.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical reviews in environmental science and technology*, v.32, p.297-336, 2002.

KARADAG, D., TOK, S., AKGUL, E., TURAN, M., OZTURK, M.; DEMIR, A. - Ammonium Removal from Sanitary Landfill Leachate Using Natural Gördesclinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 60-66, 2008.

KOUAKOU, U.; ELLO, A. S.; ABOUA, A. Y.; TROKOUREY, A. - Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Vol. 5 (6), pp. 168-171, 2013.

LIANG, P.; YU H.; HUANG J.; ZHANG, Y.; CAO, H. - The Review on Adsorption and Removing Ammonia Nitrogen with Biochar on its Mechanism. 2016.

LEHMANN, J., JOSEPH, S. - Biochar for environmental management: an introduction. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscans, UK, pp. 1–12, 2009.

LU, G. Q.; LOW, J. C. F.; LIU, C. Y.; LU, A. C. - Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel* 1995 Volume 74 Number 3, 1995.

LUMBANRAJA, J.; EVANGELOU, V. P. – Adsorption-desorption of potassium and ammonium at low cation concentrations in three Kentucky subsoils. *Soil Science*, vol. 157 n°5, 269-278, 1994.

SHANG S.; XU, H.; HUANG, S.; ZHANG, Y. - Adsorption of Ammonium in Aqueous Solutions by the Modified Biochar and its Application as an Effective N-Fertilizer. *Water Air Soil Pollut* 229: 320, 2018.

- SOUTO, G. D. B.; POVINELLI, J. – Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. In 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 2007. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.
- SOUTO, G. D. B. – Lixiviado de Aterros Sanitários – Estudo da remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“*stripping*”). Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, 2009.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3015A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts, Revision 1. Washington, DC, 2007.
- VU, T. M.; TRINH, V. T.; DOAN, D. P.; VAN, H. T.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H. - Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. Science of the Total Environment 579, 612–619, 2017.
- WANG, B.; LEHMANN, J.; HALEY, K.; HESTRIN, R.; ENDERS, A. - Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. Chemosphere 138 (2015) 120–126, 2015.
- WEBER, K.; QUICKER, P. – Properties of biochar – Review article. Fuel, vol. 217, pages 240-261, 2018.
- XU, G.; WEI, L. L.; SUN, J. N.; SHAO, H. B.; CHANG, S. X. - What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism? Ecological Engineering 52, 119-124, 2013.
- YU, Q.; XIA, D.; LI, H.; KE, L.; WANG, Y.; WANG, H.; ZHENG, Y. e LI, Q. - Effectiveness and mechanisms of ammonium adsorption on biochars derived from biogas residues. The Royal Society of Chemistry, RSC Adv., 6, 88373–88381, 2016.
- ZENG, Y.; DO, D. D.; HORIKAWA, T.; NICHOLSON, D. e NAKI, K. - On the explanation of hysteresis in the adsorption of ammonia on graphitized thermal carbon black. PCCP – Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 1163, 2016.

4 CONCLUSÃO GERAL

A caracterização físico-química do lodo de esgoto pirolisado, determinação do pH e pH_{PCZ} , análise da área superficial e presença de grupos orgânicos funcionais apresentaram-se como parâmetros adequados para avaliar a capacidade de troca de

cátions ou ânions. Por outro lado, a alteração do pH de 5,9 para 7,0 resultou em melhoria na adsorção do NH_4^+ .

A temperatura de 450 °C adotada para a pirólise do lodo de esgoto não resultou no aumento da área de superfície específica. Entretanto, justifica-se a adoção desta temperatura para prevenir a perda compostos orgânicos de interesse para a adsorção do NH_4^+ .

A composição química do LEP mostrou-se nutricionalmente rica em macros e microelementos, sendo que pode ser considerada a sua aplicação em áreas agrícolas para ciclagem de nutrientes ou ainda em áreas degradadas como adsorvente de metais. A partir dos ensaios de caracterização química e solubilização dos elementos em água pode-se afirmar que o biocarvão produzido está de acordo com os valores recomendados pelas Resoluções CONAMA nº 375/06, nº 430/11 e SEMA nº 001/07.

Os ensaios de cinética de adsorção do NH_4^+ não permitiram avaliar a influência de outros cátions pela utilização do padrão de NH_4Cl puro. De qualquer forma foi possível reduzir a concentração do NH_4^+ de lixiviado de aterro.

A difusividade do NH_4^+ no LEP e no CA apresentou percentual relativamente baixo para as concentrações adsorvidas. Mecanismos de adsorção do NH_4^+ precisam ser melhor compreendidos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A modificação do pH do biocarvão, denominados métodos de ativação, seja pela adição de ácidos ou bases no biocarvão podem contribuir para a melhoria das suas propriedades para o uso como adsorvente. Entretanto, é necessário realizar ensaios de cinética para avaliar a adsorção da substância de interesse. Para a adsorção do íon NH_4^+ a modificação do pH do LEP trouxe melhoria no processo de adsorção.

A complexa composição do lixiviado de aterro sanitário e existência de outros cátions requer mais estudos a fim de compreender a influência de agentes inibidores quando se utiliza processos de tratamentos. Também é necessário avaliar a composição orgânica do lixiviado para melhor compreender as possíveis interações com os macros e micronutrientes.

Em função da complexidade da composição do lodo de esgoto pirolisado e do lixiviado aterro sanitário, a caracterização físico-química, a determinação da área de

superfície específica e grupos funcionais foram importantes para a compreensão dos processos de adsorção do LEP.

O desenvolvimento de testes de aplicação do LEP bem como as doses a serem aplicadas podem ser uma opção para a melhoria das propriedades físicas do solo como fonte de carbono e nutrientes.

REFERÊNCIAS

- AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D. DIAMADOPOULOS, E. - Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 101: 72-78, 2013.
- AMELOOT, N.; SLEUTEL, S.; DAS, K. C.; KANAGARATNAM, J.; NEVE, S. F. - Biochar amendment to soils with contrasting organic matter level: effects on N mineralization and biological soil properties. *GCB Bioenergy* 7, 135–144, 2015.
- APHA - American Public Health Association American Water Works Association Water Pollution Control Federation American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19 ed. Washington: APHA, 2012.
- BANSAL R. C.; GOYAL, M.; *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2005.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A de. *Lodo de Esgoto – Impactos Ambientais na Agricultura*. Jaguariúna. EMBRAPA Meio Ambiente, 2006. 349 p.
- BRAGA, M. C. B.; AISSE, M. M.; STEINER, P. A.; DIAS, N. C; BARÉS, M. E.; TANAKA, G. T.; RIBEIRO, C. B. - Tratamento de lixiviados de aterro sanitário com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes: caracterização de lixiviados. Programa Saneamento Ambiental e Habitação – FINEP. Relatório Parcial. São Leopoldo, 2012.
- BREULMANN, M.; SCHULZ, E.; AFFERDEN, M.; MÜLLER, R. A.; FÜHNER, C. - Hydrochars derived from sewage sludge: effects of pre-treatment with water on char properties, phytotoxicity and chemical structure. *Archives of agronomy and soil science*, vol. 64, no. 6, 860–872, 2018.
- CHAND, P., SHIL, A. K., SHARMA, M., PAKADE, Y. B. Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 90, 8 – 16, 2014.

CHENG, C. H.; LEHMANN, J.; ENGELHARD, M.; - Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1598–1610, 2008.

CHIRENJE, T.; MA, L.Q. - Impact of high-volume wood-fired boiler ash amendment on soil properties and nutrients. *Soil Science and Plant Analysis* 33 (1 e 2), p. 1-17, 2002.

CHRISTENSEN, T. H., KJELDSSEN, P., ALBRECHTSEN, H., HERON, G., NIELSEN, P. H., BJERG, P. L., HOLM, P. E. Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 24(2), 119–202; 1994.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 375/2006, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Resoluções 2006.

Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em 10 de janeiro de 2017.

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho. Resoluções 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em 07 de agosto de 2018.

DIAS, N. C.; FERREIRA, P. A. S. e BRAGA, M. C. B. – Characterization and modification of a clay mineral used in adsorption tests. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 3, 277-288, 2015.

FEBRIANTO, J., KOSASIH, A.N., SUNARSO, J., JU, Y.-H., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. - Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616–645, 2009.

FERREIRA, P. A. S. - Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção. Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2014.

FIGUEIREDO, N. A.; COSTA, L. M.; MELO, L. C. A. ; SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J.- Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. *Revista Ciência Agronômica*, v. 48, nº3, p. 395-403, 2017.

- FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), 116-140, 2008.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. - Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press. London. p. 41, 1982.
- HALIM, A. A.; LATIF, M. T.; ITHNIN, A. - Ammonia Removal from Aqueous Solution Using Organic Acid Modified Activated Carbon. *World Applied Sciences Journal* 24, 01-06, 2013.
- HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V. CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. - Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 1, p. 223-228, 2011.
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível em:
<<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv45351.pdf>>. Acesso em 02 de janeiro de 2018.
- JEPPU G. P.; CLEMENT, P. - A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology* 129-130, 46-53, 2012.
- KARADAG, D., TOK, S., AKGUL, E., TURAN, M., OZTURK, M.; DEMIR, A. - Ammonium Removal from Sanitary Landfill Leachate Using Natural Gördesclinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 60-66, 2008.
- KJELDEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical reviews in environmental science and technology*, v.32, p.297-336, 2002.
- KOUAKOU, U.; ELLO, A. S.; ABOUA, A. Y.; TROKOUREY, A. - Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Vol. 5 (6), pp. 168-171, 2013.
- LEHMANN, J., JOSEPH, S. - Biochar for environmental management: an introduction. In: Lehmann, J., JOSEPH, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscans, UK, pp. 1–12, 2009.

- LEITÃO, A. Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI. Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting. ISSN: 2183-3826. Vol 1, Nº 2, 2015.
- LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; WANG, X.; QI, Y.; ZHAO, Y.; LI, Y. Preparation of sludge based active carbon made from paper mill sewage sludge by stream activation for dye Wastewater treatment. Desalination, v. 278, 179 – 185, 2011.
- LIANG, P.; YU H.; HUANG J.; ZHANG, Y.; CAO, H. - The Review on Adsorption and Removing Ammonia Nitrogen with Biochar on its Mechanism. 2016.
- LIU Y.; LIU Y-J. - Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Science Direct. Separation and Purification Technology 61, 229-242, 2007.
- LIU, K.; LI, H.; WANG, Y. - Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 477: 35–41, 2015.
- LU, G. Q.; LOW, J. C. F.; LIU, C. Y.; LU, A. C. - Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. Fuel 1995 Volume 74 Number 3, 1995.
- LU, H.; ZHANG, W.; WANG, S.; ZHUANG, L.; YANG, Y.; LIAN, R. -Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. Journal of analytical and applied pyrolysis. Journal of analytical and applied pyrolysis, v. 102, p.137-143, 2013.
- LUMBANRAJA, J.; EVANGELOU, V. P. – Adsorption-desorption of potassium and ammonium at low cation concentrations in three Kentucky subsoils. Soil Science, vol. 157 n°5, 269-278, 1994.
- MARCONDES, J. A. P.; CAIRES, E. F. - Aplicação de molibdênio e Cobalto na semente para cultivo da soja. Bragantia, Campinas, v.64, n.4, p.687-694, 2005.
- MENG, J.; FENG, X.; DAI, Z.; LIU, X.; WU, J.; Xu, J. - Adsorption characteristics of Cu (II) from aqueous solution onto biochar derived from swine manure. Environmental Science and Pollution Research 21, 7035-7046, 2014.
- PANUCCIO M. R., SORGONÀ, A., RIZZO, M., CACCO, G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Bath experimental studies. Journal of Environmental Management 90, 364 – 374, 2009.
- PARANÁ. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Resolução SEMA 001/07. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Curitiba, Paraná, 2007. Disponível em

http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RE_SOLUCOES/RESOLUCAO_SEMA_01_2007.pdf. Acesso em 28 de julho de 2018.

PEREZ, M. G. – Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Energy*, vol. 84, pages 37-48, 2016.

POSSETTI, G. R. C. Plano de Gestão em uma Companhia de Saneamento. Fenasan 2017. São Paulo/SP, 2017.

RAFIQ, M. K.; BACHMANN, R. T.; RAFIQ, M. T.; SHANG, Z.; JOSEPH, S.; LONG, R. - Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*Zea mays L.*) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. *Balance*. PLoS ONE 11 (6), 2016.

REEVES, J.B. McCARTY, G. W.; RUTHERFORD, D. W.; WERSHAW, R. L. - Near infrared spectroscopic examination of charred pine wood, bark, cellulose and lignin: implications for the quantitative determination of charcoal in soils. *Journal Near Infrared Spectroscopy*, v. 15, p. 307-315, 2007.

ROSA, A. P. Aproveitamento de biogás e lodo excedente de reatores UASB como fonte de energia renovável em estações de tratamento de esgoto. 172 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SHANG S.; XU, H.; HUANG, S.; ZHANG, Y. - Adsorption of Ammonium in Aqueous Solutions by the Modified Biochar and its Application as an Effective N-Fertilizer. *Water Air Soil Pollut* 229: 320, 2018.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, New York. (1998).

SINGH, B.; SINGH, B. P.; COWIE, A. L. - Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 48, 516–525, 2010.

SIPS R. - On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16, 490, 1948.

SMIDT, E.; LECHNER, P.; SCHWANNINGER, M.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M. H. - Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: application in waste science. *Appl. Spectrosc.* v.56, p.1170 – 1175, 2002.

SONG, W.; GUO M. - Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *J Anal Applied Pyrol* 94: 138-145, 2012.

- SOUTO, G. D. B.; POVINELLI, J. – Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. In 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 2007. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.
- SOUTO, G. D. B. – Lixiviado de Aterros Sanitários – Estudo da remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“*stripping*”). Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, 2009.
- SULIMAN, W.; HARSH, J. B.; ABU-LAI, N.; FORTUNA, A. M.; DALLMEYER, I.; TSAI, W. T.; LIU, S.C.; CHEN, H.R.; CHANG, Y. M.; TSAI, Y. L. - Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*, 89(2), 198– 203, 2012.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3015A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts, Revision 1. Washington, DC, 2007.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils, Revision 1. Washington, DC, 2007.
- VU, T. M.; TRINH, V. T.; DOAN, D. P.; VAN, H. T.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H. - Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment* 579, 612–619, 2017.
- XU, G., WEI, L. L.; SUN, J.N.; SHAO, H. B.; CHANG, S. X.- What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism? *Ecological Engineering* 52, 119-124, 2013.
- WANG, B.; LEHMANN, J.; HALEY, K.; HESTRIN, R.; ENDERS, A. - Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. *Chemosphere* 138 (2015) 120–126, 2015.
- WEBER, K.; QUICKER, P. – Properties of biochar – Review article. *Fuel*, vol. 217, pages 240-261, 2018.
- YU, Q.; XIA, D.; LI, H.; KE, L.; WANG, Y.; WANG, H.; ZHENG, Y. e LI, Q. - Effectiveness and mechanisms of ammonium adsorption on biochars derived from biogas residues. *The Royal Society of Chemistry, RSC Adv.*, 6, 88373–88381, 2016.
- YUAN, H.; LU, T.; HUANG, H.; ZHAO, N.; KOBAYASHI, N.; CHEN, Y. - Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. 2015.

ZENG, Y.; DO, D. D.; HORIKAWA, T.; NICHOLSON, D. e NAKI, K.- On the explanation of hysteresis in the adsorption of ammonia on graphitized thermal carbon black. PCCP – Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 1163, 2016.