III CBCTEM
Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

ADSORVENTES DERIVADOS DE LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE QUATRO COMPOSTOS DE EXTRATIVOS DA MADEIRA

Maria Naruna Felix de Almeida[1]
Poliana Camila Alves de Oliveira[1]
Tatiane Rodrigues de Abreu[1]
Flaviano Silvério[1]
Gevany Paulino de Pinho[1]

[1] Universidade Federal de Minas Gerais/Instituto de Ciências Agrárias

ADSORVENTES DERIVADOS DE LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE QUATRO COMPOSTOS DE EXTRATIVOS DA MADEIRA

Resumo: O lodo de esgoto é um subproduto sólido das estações de tratamento de esgoto e tem sido utilizado na agricultura e também no preparo de adsorventes. Contudo, nenhum dos adsorventes relatados na literatura tem sido avaliado na remoção de compostos lipofílicos da madeira. Estes compostos, durante a extração da polpa celulósica nas indústrias de papel e celulose, podem se acumular e gerar um material pegajoso conhecido como *pitch*. Diante deste cenário, o objetivo deste estudo foi preparar adsorventes a partir de dez amostras de lodo de esgoto e avaliar a eficiência desses na remoção de quatro compostos presentes nos extrativos da madeira e que representam as principais classes químicas presentes no *pitch*: dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico, tetracosano e β-sitosterol. Os adsorventes foram preparados em forno mufla a 700°C por 30 min. Foi realizado um estudo de adsorção, e a análise quantitativa dos compostos, antes e após adsorção, foi realizada por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chamas. A porcentagem de remoção destes compostos pelos adsorventes foi superior a 70%. As melhores taxas de adsorção (acima de 85%) foram obtidas pelos adsorventes a partir do lodo de esgoto das cidades de Belo Horizonte, Bom Despacho, Corinto, Curvelo e Montes Claros.

Palavras-chave: adsorção, *pitch*, compostos lipofílicos, polpa e papel

SEWAGE SLUDGE ADSORBENTS FOR REMOVAL OF FOUR COMPOUNDS FROM WOOD EXTRATIVES

Abstract: Sewage sludge is a solid byproduct of sewage treatment plants and has been used in agriculture and also in the preparation of adsorbents. However, none of the adsorbents reported in the literature has been evaluated for the removal of lipophilic compounds from wood. These compounds, during the extraction of the cellulosic pulp in paper and cellulose industries, can accumulate and generate a sticky material known as pitch. In this scenario, the objective of this study was to prepare adsorbents from ten sewage sludge samples and to evaluate their efficiency in the removal of four compounds present in the extractives of the wood and representing the main chemical classes present in the pitch: dodecan-1- Ol, hexadecanoic acid, tetracosan and β-sitosterol. The adsorbents were prepared in a muffle furnace at 700°C for 30 min. An adsorption study was performed, and the quantitative analysis of the compounds, before and after adsorption, was performed by gas chromatography coupled to the flame ionization detector. The percentage of removal of these compounds by adsorbents was greater than 70%. The best adsorption rates (above 85%) were obtained by adsorbents from sewage sludge from the cities of Belo Horizonte, Bom Despacho, Corinto, Curvelo and Montes Claros.

Keywords: adsorption, *pitch*, lipophilic compounds, pulp and paper.

1. INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto é um subproduto sólido do processo de tratamento de efluentes nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). A disposição inadequada desse subproduto pode constituir fontes secundárias de poluição ambiental e danos à saúde humana, sendo importante o estudo de alternativas que minimizem esses impactos (SINGH, AGRAWAL, 2008).

Dessa forma, a produção de adsorventes a partir do lodo de esgoto surge como uma tendência mundial devido ao seu caráter sustentável. O lodo é rico em argilas e metais, o que o torna, após modificações que promovam a remoção do material volátil e a ativação de sítios ativos em sua superfície, apropriado para ser utilizado como adsorvente. Adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto já foram utilizados para remoção de metais, corantes têxteis, fármacos, poluentes orgânicos, sulfetos, entre outros (SMITH et al., 2009; FONTS et al., 2012). Contudo, esses adsorventes ainda não foram avaliados na remoção de compostos lipofílicos presentes na madeira.

A madeira utilizada para extração da polpa celulósica é constituída de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas (Cruz et al., 2006; EK et al., 2009). Durante o processo de polpação kraft parte dos extrativos e de alguns aditivos do processo, mesmo após as lavagens, podem se aglomerar formando depósitos de impurezas e manchas na polpa e no papel frequentemente denominados *pitch* (Kekkonen et al., 2001).

Semelhante aos extrativos da madeira, o *pitch* é constituído majoritariamente de ácidos graxos, podendo ainda ser encontrados hidrocarbonetos, esteroides e alcoóis graxos (Gutiérrez et al., 2005; Cruz et al., 2006). Este depósito é responsável pela redução da produção, pelo aumento do custo de manutenção dos equipamentos e pelo aumento de imperfeições no produto final (Hube et al., 2006; Stack et al., 2014).

Alguns procedimentos são utilizados pela indústria de celulose e papel para a remoção do *pitch*, como os métodos biológico e enzimático, o melhoramento genético dos clones e a utilização de materiais sulfactantes, dispersantes e adsorventes, como o talco. Entretanto, a implantação de algumas dessas metodologias encontra barreiras como operacionalização e custo (Gribble et al., 2010; Gutierrez et al., 2001; Gutiérrez et al., 2009; Liu et al., 2012; Xiao et al., 2014).

Dessa forma, e considerando a posição de destaque da indústria de papel e celulose no Brasil, o objeto deste trabalho foi preparar adsorventes a partir do lodo de esgoto oriundos de estações de tratamento de esgoto diferentes e avaliar a eficiência desses na adsorção de quatro compostos representativos das principais classes químicas presentes no *pitch* (dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico, tetracosano e *β*-sitosterol).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais

As amostras de lodo de esgoto utilizadas para o preparo dos adsorventes foram coletadas nas Estações de Tratamento de Esgoto das cidades: Bambuí, Belo Horizonte, Bom Despacho, Claro dos Poções, Corinto, Curvelo, Janaúba, Montes Claros, Porteirinha e Taiobeiras (Figura 1).



Figura 1. Ilustração do mapa de Minas Gerais e, em destaque, as cidades em que foram coletadas as amostras de lodos de esgoto.

Fonte: Os autores.

2.2. Equipamentos

Para o preparo dos adsorventes foi utilizado forno mufla (microprocessador – Infogel/Fornos Genga), e para avaliação da adsorção foi empregado o agitador magnético tecnal (TE-0851), Banho Maria Dubnoff 304 TPA da Nova Ética (São Paulo, Brasil), evaporador rotativo da BUCHI (Rotavapor® R-100, São Paulo, Brasil), centrífuga (Kindly, São Paulo, Brasil) e balança analítica Shimadzu (modelo AUW220D).

2.2. Preparo do adsorvente

Amostras de 10,0000 g do lodo de esgoto foram calcinadas em forno mufla, permanecendo na temperatura final de 700°C por 0,5 hora.

Após a calcinação, a massa de amostra remanescente foi lavada com solução de NaOH 0,4% (m/v) numa proporção de 25 mL de solução por grama de material, e seca em estufa por 20 horas a 60°C. Posteriormente, o material obtido, a partir dessa etapa denominado adsorvente, foi triturado e peneirado em tamis com tela de 32 *mesh*. Os adsorventes preparados foram identificados com o nome da cidade de origem da estação onde o lodo foi coletado.

2.3. Experimentos de adsorção

Foi preparada uma solução estoque em THF (Tetraidrofurano) utilizando os padrões dos compostos dodecan-1-ol, ácido hexadecanoico, tetracosano e *β*-sitosterol, na concentração de 2 g L^{-1} de cada composto.

Para compor a suspensão de adsorbato, uma alíquota da solução estoque foi adicionada à solução de NaOH (0,4 % m/v), resultando numa concentração final de 20 mg L^{-1}. Esse sistema foi homogeneizado em chapa de agitação magnética por uma hora a 40°C.

Amostras de 0,2 g de adsorvente e 10 mL do adsorbato foram agitados a 100 rpm em banho-maria com agitação a 25°C, durante 30 min. O procedimento foi realizado em triplicata, e, para cada conjunto de experimentos, uma triplicata de amostras de suspensão de adsorbato sem adsorvente foi realizada. Em seguida, o sistema foi centrifugado a 3000 rpm, por dez minutos. A fase líquida foi recolhida e acidificada com solução de HCl 2 mol L^{-1} até atingir pH~1 e submetida à extração líquido-líquido com clorofórmio (3 x 10 mL). A fase orgânica combinada foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e recuperada em evaporador rotativo, sob pressão reduzida.

O resíduo obtido após o processo de adsorção foi derivatizado com 60 *μ*L de piridina e 100 *μ*L de BSTFA (N,O-Bis(trimetilsilil)trifluroacetamida). O sistema foi aquecido a 70°C por 30 minutos. A análise quantitativa dos compostos, antes e após adsorção, foi realizada por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chamas. A sequência dos procedimentos realizados é ilustrada na Figura 2.

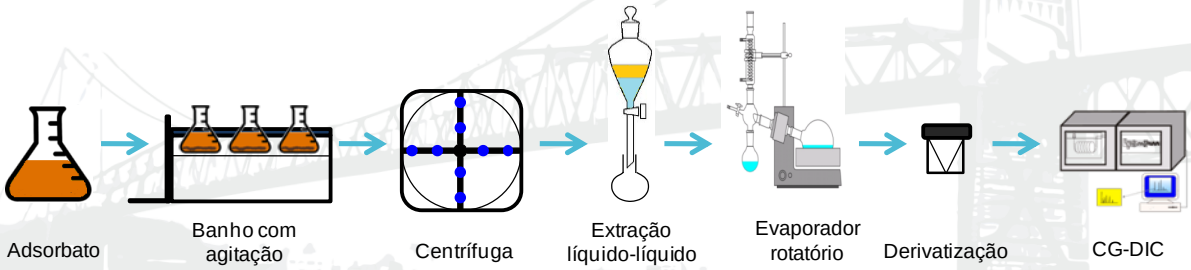


Figura 2. Sequência de etapas do processo de adsorção dos quatro compostos.
Fonte: Os autores.

2.4. Análise cromatográfica

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

Para os gases de alimentação do detector foram utilizados os fluxos de 35 mL min^{-1} de H_2 e 400 mL min^{-1} de ar sintético. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 1,5 mL min^{-1}. O injetor foi mantido a 290°C. A programação de temperatura iniciou-se em 80°C, com rampa de aquecimento 32,5°C min^{-1} até 210°C, imediatamente foi iniciada rampa de aquecimento de 30°C min^{-1} até 300°C e permanência por 7 min. O volume da amostra injetado foi de 1 *μ*L no modo de injeção com divisão de fluxo (*split*) a uma razão de 1:10. A interface foi mantida a 290°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a calcinação, foram obtidos dez adsorventes com coloração amarronzada, como pode ser observado na Figura 3. Foi verificada redução da massa inicial do lodo em aproximadamente 60%. Isso acontece devido à volatilização de compostos orgânicos, que são liberados da matéria orgânica deixando espaços (poros) livres para a adsorção (NIEDERSBERG, 2012).

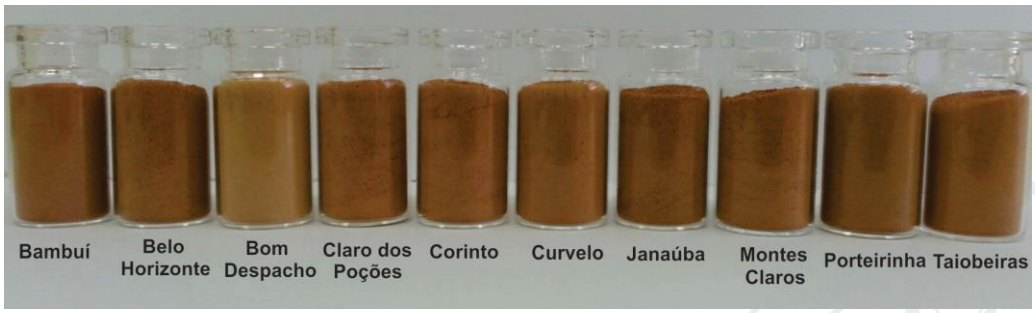


Figura 3. Fotografia dos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto coletado em ETEs de dez cidades.

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

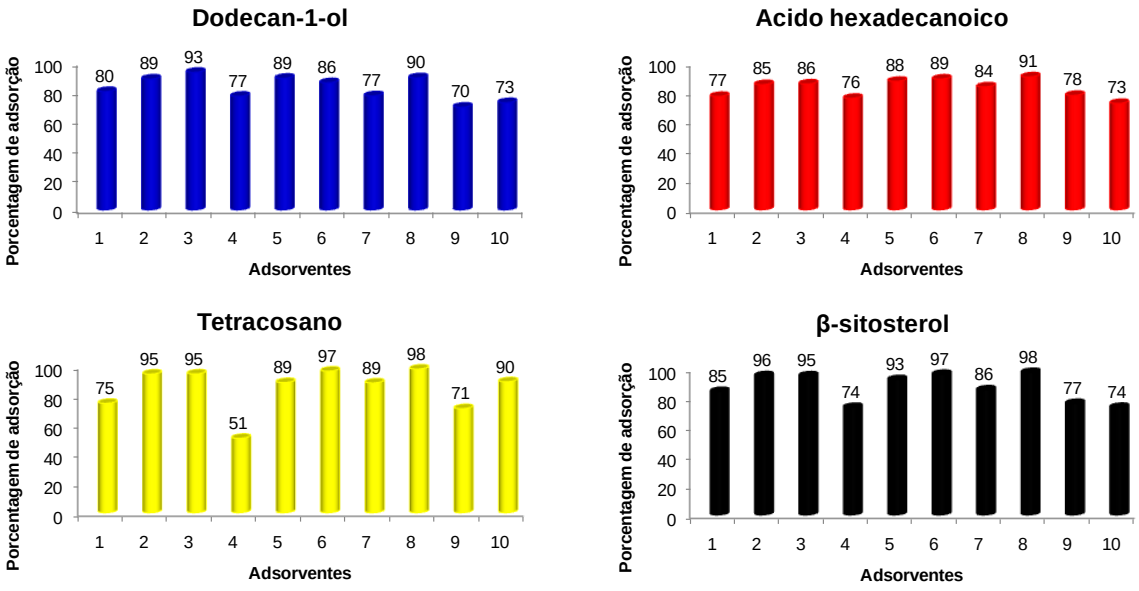


Figura 4. Porcentagem de adsorção dos compostos pelos adsorventes preparados a partir do lodo de esgoto coletado nas ETEs de dez cidades. Os números dos adsorventes se referem a 1 - Bambuí; 2 - Belo Horizonte; 3 - Bom Despacho; 4 - Claro dos Poções; 5 - Corinto; 6 - Curvelo; 7 - Janaúba; 8 - Montes Claros;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

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

Estudos anteriores utilizando adsorventes produzidos a partir de lodo de esgoto relatam remoção de compostos orgânicos em água de cerca de 50% da fração hidrofóbica (PAN et al., 2011) e adsorção de aproximadamente 95% de fenóis em tratamento de água (MARTIN et al., 2004). Esses valores evidenciam a afinidade desses adsorventes com substâncias pertencentes à esses grupos químicos, o que corrobora com as porcentagens de adsorção obtidas nessa pesquisa. Entretanto estes adsorventes foram submetidos à ativação química com ácido sulfúrico e tempo de preparação de 73 horas, o que aumenta os custos para o preparo dos adsorventes.

As diferentes porcentagens de adsorção de cada composto podem ser explicadas pela competividade entre as moléculas pelos sítios de adsorção e pela afinidade dessas pelos adsorventes, uma vez que o estudo foi realizado com uma solução contendo as quatros substâncias. Para uma elucidação detalhada do comportamento das moléculas durante a adsorção é necessária a construção e análise de isotermas de adsorção, sendo que com essas seria possível inferir o tipo e a quantidade de camadas de adsorção baseado na interação adsorvente-adsorbato.

Os compostos β-sitosterol e ácido hexadecanoico foram adsorvidos em elevadas porcentagens, reforçando a eficiência desses adsorventes na remoção das principais classes de extrativos da madeira. O composto β-sitosterol está presente em todas as espécies de madeira estudadas, e os esteroides são os principais compostos encontrados em depósito de *pitch* durante o processo de produção do papel (RENCORET et al., 2007). Desse modo, os altos níveis de remoção desse composto dos adsorbato evidenciam a eficiência desses adsorventes na remoção de compostos potenciais formadores do *pitch* (Belo Horizonte: 96%, Bom Despacho: 95%, Corinto: 93%, Curvelo: 97% e Montes Claros: 98%).

4. CONCLUSÕES

Os adsorventes obtidos a partir do lodo de esgoto foram eficientes na adsorção do ácido hexadecanoico, dodecan-1-ol, tetracosano e β-sitosterol, nas condições estudadas neste trabalho.

Os adsorventes obtidos a partir do lodo de esgoto das dez cidades apresentam eficiências de adsorção muito semelhantes.

Novos estudos envolvendo esses adsorventes devem ser realizados visando a caracterização física e química.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Fapemig, à Capes e a Copasa pelo apoio prestado ao desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CRUZ, M. P. et al. Caracterização química do "*pitch*" em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus.* QUÍMICA NOVA, v. 29, n. 3, p. 459-466, 2006.

EK. M. et al. Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Berlim, Alemanha. Ed. de Gruyter, 2009, v. 1, 308p.

FONTS, I. et al. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, v. 16, p. 2781-2805, 2012.

GRIBBLE, C. M. et al. Adsorption of surfactant-rich stickies onto mineral surfaces. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, v. 352, p. 483-490, 2010.

GUTIEÉRREZ, A. et al. The biotechnological control of pitch in paper pulp manufacturing. TRENDS IN BIOTECHNOLOGY, v. 19, p. 340-348, 2001.

GUTIEÉRREZ, A.; DEL RIO, J. C. Chemical characterization of pitch deposits produced in the manufacturing of high-quality paper pulps from hemp fibers. BIORESOURCE TECHNOLOGY, v. 96, p. 1445-1450, 2005.

GUTIÉRREZ, A. et al. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, v. 82, p. 1005-1018, 2009.

HUBBE, M. A. et al. Control of tacky deposits on paper machines – A review. Nordic Pulp and Paper Research Journal, v. 21, p. 154-171, 2006.

KEKKONEN, J et al. Adsorption of polymeric additives and their effect on the deposition of wood materials in paper production. COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, v. 190, p. 305–318, 2001.

LIU, K. et al. Immobilization of lipase on chitosan beads for removal of pitch particles from whitewater during papermaking. BIORESOURCES, v. 7, n. 4, p. 5460-5468, 2012.

MARTIN, M. J. et al. Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. CARBON, v. 42, p. 1389–1394, 2004.

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

PAN, Z. et al. Characteristics of adsorbents made from biological, chemical and hybrid sludges and their effect on organics removal in wastewater treatment. WATER RESEARCH, v. 45, p. 819- 827, 2011.

RENCORET, J. et al. Lipid and lignin composition of woods from different eucalupt species. HOLZFORCHUNG, v. 61, p. 165-174, 2007.

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

SMITH, K. M. et al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. WATER RESEARCH, v. 43, p. 2569-2594, 2009.

STACK, K. et al. Complex formation and stability of colloidal wood resin pitch suspensions with hemicellulose polymers. COLLOIDS AND SURFACES A, v. 441, p. 101-108, 2014.

XIAO, H. et al. Hydrophobically associating polyethylenimine for controlling dissolved and colloidal substances of alkaline peroxide mechanical pulp. BIORESOURCES, v. 9, n. 1, p. 1121-1131, 2014.