



Avaliação da cinética de adsorção do Negro de Eriocromo T em carvão ativado produzido a partir do lodo de ETA

Cristiane Daliassi Ramos de Souza¹, Sauro Franceschi de Carvalho²

Resumo

A alta demanda de águas tratadas, ocasionada pelo aumento demográfico, promove também o aumento da produção de um resíduo sólido resultante da etapa de decantação das estações de tratamento de águas, o lodo. Da mesma forma, uma grande quantidade de resíduos de corantes é descartada nos efluentes durante os processos industriais e pelos laboratórios. Este trabalho tem o objetivo estudar a cinética do carvão, oriundo do lodo de uma Estação de Tratamento de Águas (ETA) e ativado com H_3PO_4 , na adsorção do corante Negro de Eriocromo T, utilizando o método UV-Vis. Os ensaios de adsorção foram efetuados em sistema batelada, com uma concentração de 0,05 g/L do corante para 0,3 g de adsorvente. O estudo cinético foi realizado através de ajustes dos parâmetros utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A cinética seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem e o ajuste foi avaliado através dos parâmetros estatísticos, soma dos quadrados dos erros (SSE) e coeficiente de determinação (R^2). O lodo de ETA mostrou-se um material promissor para a produção de carvão ativado, pois o CAP apresentou uma capacidade de adsorção para o corante de 4,502 mg/g, com um tempo de equilíbrio de 20 minutos e uma eficiência de remoção de 90,1%.

Palavras-Chave: aproveitamento de resíduos, biochar, adsorção, parâmetros cinéticos

Evaluation of the adsorption kinetics of Eriochrome Black T in activated carbon produced from wastewater treatment plant sludge. The high demand for treated water, caused by the demographic increase, also promote increment in production of a solid waste (sludge) resulting from the decantation stage of the water treatment plants. Similarly, a large amount of dye residue is disposed of in effluents during industrial processes and laboratories. The objective of this work is to study the kinetics of coal, derived from wastewater treatment plant (WTP) sludge and activated with H_3PO_4 , in the adsorption of the Eriochrome Black T dye using UV-Vis method. The adsorption tests were performed in a static system (batch) with a concentration of 0.05 g/L dye to 0.3 g adsorbent. The kinetic study was performed through parameter adjustments using the pseudo-first order and pseudo-second order models. The kinetics followed the pseudo-second order model and the fit was evaluated using statistical parameters, sum of squared errors (SSE) and coefficient of determination (R^2). The WTP sludge proved to be a promising material to produce activated carbon, since the CAP had a dye adsorption capacity of 4.502 mg/g, with an equilibrium time of 20 minutes and a removal efficiency of 90.1%.

Keywords: waste utilization, biochar, adsorption, kinetic parameters

¹ Professora Adjunto Depto Engenharia Química, FT/UFAM, Manaus, AM, Brasil, cdaliassi@yahoo.com.br

² Discente Engenharia Química, FT/UFAM, Manaus, AM, Brasil, saurofcarvalho@gmail.com



1. Introdução

Considerando o crescimento dos grandes centros urbanos juntamente com o aumento demográfico, observa-se a alta demanda por itens básicos à vida, sendo a água o maior deles. No entanto, os processos de tratamento de água produzem resíduos que são geralmente observados como custo excedente, sendo desta forma, tratado com descaso ou cuidados inapropriados, gerando custos ambientais e financeiros (BRASIL, 2010).

Um dos resíduos sólidos que sofrem com esse descaso é o lodo produzido nos filtros e decantadores das Estações de Tratamento de Águas (ETA). Segundo Grandin et al. (1993), o lodo de ETA é constituído de resíduos sólidos orgânicos e inorgânicos provenientes da água bruta, tais como: algas, bactérias, vírus, partículas orgânicas em suspensão, argila, siltes, cálcio, magnésio, ferro, manganês, etc.

Complementa ainda a composição deste resíduo os hidróxidos de alumínio, proveniente da adição de produtos químicos, e em alguns casos polímeros, assim, quando o lodo é descartado de forma inadequada, pode gerar impactos de ordem ambiental e social (MARQUES et al., 2000).

Desta forma, existem diversas operações unitárias de separação que são eficazes para a remoção de corantes sintéticos em efluentes industriais, com o objetivo de minimizar os impactos causados por essas substâncias ao meio ambiente. A adsorção é uma destas operações que tem sido empregada com sucesso. O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, porém, devido seu alto custo, sua utilização tem sido reduzida para aplicação em grande escala (ROBINSON et al., 2001).

A presença de corantes nesses efluentes é facilmente detectada, ainda que em concentrações muito baixas. Um dos corantes utilizados em grande escala, tanto em indústrias têxteis como nos laboratórios das universidades, é o Negro de Eriocromo T, que apresenta características carcinogênicas e/ou mutagênicas associadas à sua grande extensão molecular (BARKA et al., 2011; DELLAMATRICE, 2005). Portanto, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo cinético de um adsorvente obtido através do reaproveitamento de um resíduo da estação de tratamento de águas da cidade de Manaus.

2. Material e Métodos

2.1 Produção do Carvão Ativado do Lodo da ETA

O lodo foi coletado nos decantadores da Estação de Tratamento de Águas (ETA) da Ponta do Ismael, no bairro Mauzinho, em Manaus-AM. Em seguida, a amostra foi enviada, em frascos de 5,0 litros, para o Laboratório de Controle de Qualidade do Departamento de Engenharia Química, localizado na Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas.

Inicialmente, o lodo foi submetido a um processo de pré-tratamento com: i) secagem em estufa a 105°C durante 2 horas; e ii) classificação granulométrica, utilizando peneiras (TPL) com abertura entre 180 e 106 µm.

Para a obtenção do carvão ativado produzido do lodo de ETA (CAP) utilizou-se o processo de ativação química com H₃PO₄ (85%; Merck), na proporção 2:1 (m/m), sob agitação por 3 horas. Em seguida, realizou-se lavagem com H₂O destilada e secagem em estufa a 105°C por 24 horas (DEMIRAL et al., 2011).

Com o material seco foi realizada a pirólise em forno mufla a 500°C por 1 hora. O CAP obtido foi submetido a lavagem com H₂O destilada para a remoção do agente ativante e desobstrução dos poros formados (DAWOOD & SEN, 2012). O rendimento do CAP foi calculado de acordo com a equação (1). Utilizou-se o carvão ativado comercial (CAC), Merck, com granulometria de 1500 µm, para efeito comparativo.

$$\text{Rendimento} = \left(\frac{m}{m_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

em que, m é a massa final e m₀ é a massa inicial.

A caracterização morfológica e estrutural foi obtida através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para o lodo e para o CAP, utilizando um equipamento modelo VEGA3 da TESCAN no Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA). Para a análise da determinação da composição química por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) foi utilizado um equipamento Epsilon 3-XLE da PANalytical na empresa Eternal em Manaus.

2.2 Testes de Adsorção

Preparou-se uma solução mãe do corante Negro de Eriocromo T (Vetec) na concentração de 0,05 g/L, em meio aquoso. Para a construção da curva de calibração, a solução mãe do corante foi



diluída para obtenção de soluções com concentrações de 0,05 g/L, 0,04 g/L, 0,03 g/L, 0,02 g/L e 0,01 g/L, com ajuste do pH 7, utilizando NaOH (2 mol/L), e posteriormente leitura por varredura no UV-Vis.

Para os ensaios de adsorção adicionou-se 30 mL da solução mãe do corante (0,05 g/L) com 0,3 g de carvão ativado, e ajuste para o pH 7, sob agitação de 170 rpm por 1 hora. Em seguida, centrifugou-se cada amostra a 3000 rpm por 5 minutos e efetuou-se a leitura no UV-Vis no comprimento de onda máximo. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas.

2.3 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética é importante para a determinação do tempo e também da capacidade adsorptiva em que as amostras atingirão a condição de equilíbrio de adsorção. Para a obtenção das curvas cinéticas, o procedimento adotado foi:

- Adição de 0,3 g de adsorvente (CAP; CAC) em erlenmeyer de 250 mL com corante Negro de Eriocromo T (0,05 g/L);
- Ajuste do pH para a faixa ideal;
- Agitação da solução a 170 rpm por 5 minutos a temperatura ambiente;
- Centrifugação da amostra a 3000 rpm por mais 5 minutos;
- Leitura no UV-Vis

Este procedimento foi efetuado de modo similar do item (a) ao (e), com exceção do item (c), pois foram preparadas amostras com variação do tempo, ou seja, além da amostra que permaneceu por 5 minutos (descrita no procedimento acima), também foram preparadas amostras com 10, 15, 20, 30, 40 e 50 minutos.

A determinação da quantidade de adsorvato no adsorvente (q_t) em função do tempo é descrita pela equação (2).

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \times V \quad (2)$$

onde: C_i e C_t (mg/L) são as concentrações iniciais e em cada tempo, respectivamente, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente.

O estudo cinético de adsorção usualmente é descrito pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato (ROCHA et al., 2012), conforme as equações (3) e (4), respectivamente.

Pseudo-primeira ordem:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

Pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

em que, q_t é a concentração de adsorvato (mg/g) em determinado tempo t (min), q_e a concentração do adsorvente no equilíbrio (mg/g) e k_1 (min^{-1}) e k_2 (g/mg.min) são as constantes de velocidade de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Foram utilizados como parâmetros estatísticos de comparação do ajuste entre os dados teóricos e experimentais a soma dos quadrados dos erros (SSE) e o coeficiente de determinação (R^2). Ambos foram calculados utilizando o pacote estatístico disponível no *software* MS Excel 2013®.

3. Resultados e Discussão

3.1 Produção e Caracterização Química e Morfológica do CAP

O resultado encontrado para o rendimento, em base seca, da obtenção do CAP, a partir do lodo da ETA, foi considerado bastante satisfatório (94,79%) e superior a diversos trabalhos encontrados na literatura para lodo de ETA e ETE, que variaram entre 28 a 77% (CHEN et al., 2015; REIS et al., 2015). As diferenças nos valores dos rendimentos podem ser atribuídas as diferentes composições físico-químicas dos lodos precursores e das diferentes condições no processo de pirólise (CHEN et al., 2015).

De acordo com Gao et al. (2015), um dos fatores que pode afetar o rendimento do carvão é o efeito do agente ativante utilizado, ou seja, quanto mais drástica a desidratação, menor será o rendimento, dada a maior perda de massa do precursor.

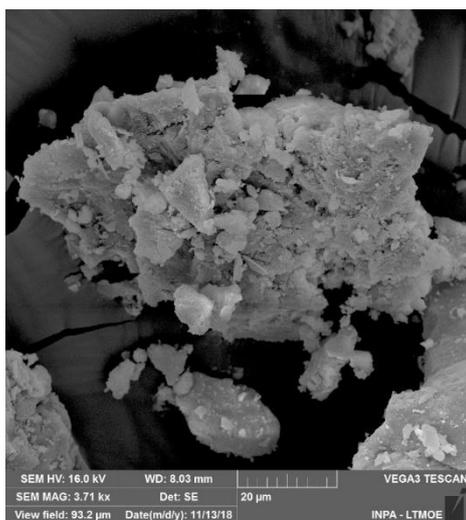
Quanto a caracterização, as Figuras 1a e 1b mostram as micrografias obtidas por MEV para o lodo e para o CAP, respectivamente. A morfologia do lodo apresenta estrutura formada por conglomerados de partículas de tamanhos diferentes, forma indefinida e com detalhes da topografia desigual na superfície, com formato de placas lamelares e perfil irregular (Petterle et al., 2018).

A micrografia do CAP, por sua vez, apresenta poros visíveis, de tamanhos diferentes e com um elevado número de macroporos por toda a superfície. Segundo Ruthven (1984), a adsorção

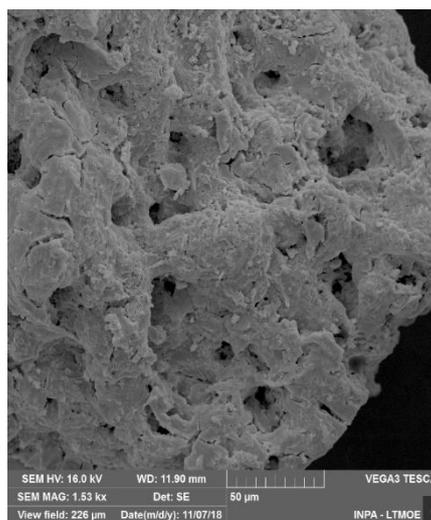
ocorre de forma intensa nos microporos, porém são nos mesoporos e macroporos onde ocorre a movimentação do adsorbato para o interior da partícula do adsorbente, sendo estes de suma importância.

A composição química, obtida por EDXRF, mostrou para o lodo valores significativos de silício (3,58%), alumínio (2,93%) e ferro (2,27%), com baixo percentual de fósforo (0,079%),

apresentando relações diretas com as características naturais dos particulados oriundos da água que chega à ETA, assim como os diversos produtos químicos adicionados durante o processo na ETA. Os resultados corroboram com aqueles obtidos por Petterle et al. (2018) e Oliveira et al. (2004) que afirmam a semelhança do lodo de ETA com argilas tipo caulinita.



(a)



(b)

Figura 1. MEV do lodo de ETA (a) e MEV do CAP (b), com imagens formadas a partir do sinal emitido dos elétrons secundários.

O EDXRF do CAP apresentou um aumento significativo de fósforo (10,92%), resultante provavelmente da presença do H_3PO_4 , utilizado no processo de ativação química. Os agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade do carvão ativado por meio de desidratação e degradação (Dias et al., 2007).

3.2 Ensaios de Adsorção utilizando os adsorventes CAP e CAC

A Figura 2 apresenta um comparativo dos percentuais de remoção do corante em relação ao tempo de contato entre os carvões ativados analisados. Observa-se que a adsorção ocorre mais rapidamente nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. A adsorção rápida nos primeiros minutos (<5 min) pode ser atribuída à disponibilidade de um grande número de sítios disponíveis no estágio inicial da adsorção.

A taxa de adsorção diminui gradualmente durante o processo até atingir o equilíbrio (SILVA et al., 2018). Para o adsorbente CAP observou-se

um melhor resultado para a remoção do corante, principalmente nos primeiros 10 minutos de reação, atingindo 89,97%, contra 48,58% para o adsorbente CAC. Após 20 minutos o adsorbente CAP entra em equilíbrio atingindo 90,1% enquanto o adsorbente CAC precisou de 50 minutos para no equilíbrio obter 65,26% de remoção do corante negro de eriocromo T.

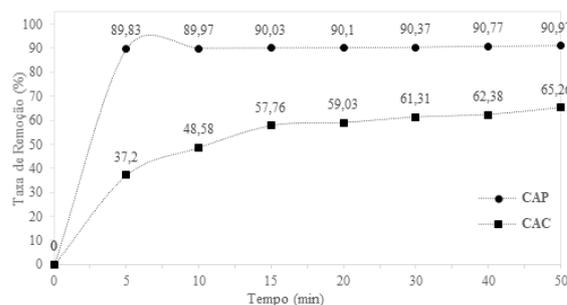


Figura 2. Taxa de remoção do corante Negro de Eriocromo T ao longo do tempo para os carvões analisados.

Por outro lado, o CAC necessitou de 50 minutos para alcançar um valor máximo de 65,26% na remoção do corante Negro de Eriocromo T. Chen et al. (2002) compara o alto teor de silício presente no carvão ativado de lodo como característica para uma melhor afinidade deste material à adsorvatos apolares, quando comparado ao carvão ativado comercial.

3.3 Ensaios Cinéticos

As Figuras 3 e 4 apresentam as linearizações da relação entre a concentração e o tempo, para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, para os carvões avaliados.

Após a avaliação do ajuste estatístico dos modelos, realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R^2), e pelos valores da quantidade adsorvida calculada (q_e calc) e quantidade adsorvida experimental (q_e exp), no equilíbrio, observou-se um melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, o qual se aplica para adsorção em fase sólida.

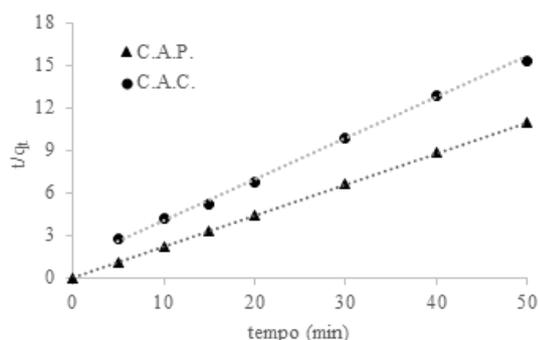


Figura 3. Linearizações para o modelo de pseudo-primeira ordem obtidos para o CAP e CAC.

Pela Figura 4 observa-se que a única linha do gráfico que passa pela origem é referente ao adsorvente CAP, sendo um indicativo que o mecanismo que está atuando no sistema é a adsorção química. Este comportamento pode estar relacionado à menor competição dos sítios na superfície com concentração mais baixa. Já para concentrações elevadas, a concorrência dos sítios ativos na superfície será maior, e conseqüentemente, ocorrerá uma diminuição na capacidade adsorvativa ao longo do tempo (HO & MCKAY, 1999).

4. Conclusão

O lodo de ETA mostrou-se um bom precursor para a produção de carvão ativado. O CAP apresentou

excelente rendimento (94,79%) em relação a massa de material após o processo de pirólise sendo superior aos descritos na literatura. A adsorção do corante Negro de Eriocromo T utilizando o CAP evidenciou ser este um adsorvente com capacidade adsorvativa de, aproximadamente, 4,504 mg/g e um tempo de equilíbrio de 20 minutos. O estudo cinético indicou uma boa correlação dos parâmetros revelando que o mecanismo de adsorção obedeceu ao modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou maior R^2 e menor SSE. Essas características tornam o CAP, obtido a partir de um resíduo de processo da estação de tratamento de águas da cidade de Manaus, uma alternativa interessante para a produção de carvão ativado

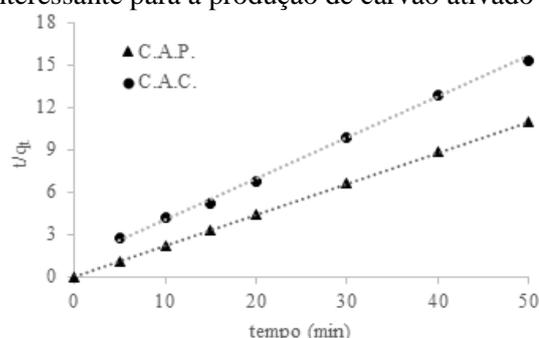


Figura 4. Linearizações para o modelo de pseudo-segunda ordem obtidos para o CAP e CAC.

O ensaio da cinética de adsorção está relacionado com a velocidade de remoção do corante da solução pelo adsorvente em relação ao tempo, podendo ser afetada por diferentes fatores, dentre eles temperatura, pH, concentração do adsorvato, agitação e tamanhos das partículas. A Figura 5 apresenta as curvas obtidas para o modelo cinético pseudo-segunda ordem aplicados aos dados experimentais. Os parâmetros que atestam o ajuste para os modelos cinéticos são apresentados na Tabela 1.

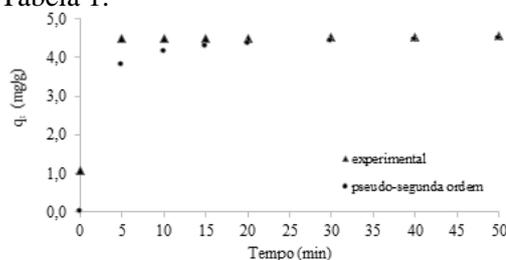


Figura 5. Cinética de adsorção do negro de eriocromo T pelo adsorvente ajustado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.



Agradecimentos

Ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e à empresa Eternal Indústria, Comércio,

Serviços e Tratamento de Resíduos da Amazônia Ltda pela realização das análises de caracterização dos materiais.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção do Negro de Eriocromo T nos adsorventes CAP e CAC.

CAP		CAC	
q_e exp. (mg/g)	4,548	q_e exp. (mg/g)	3,263
Pseudo-primeira ordem			
K_1 (min ⁻¹)	q_e calc. (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	q_e calc. (mg/g)
0,0238	-276,76	0,0576	-232,86
Pseudo-segunda ordem			
K_2 (g/mg.min)	q_e calc. (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	q_e calc. (mg/g)
0,2188	4,504	0,2912	3,195

Tabela 2. Parâmetros estatísticos

	CAP		CAC	
	SSE	R ²	SSE	R ²
Pseudo-primeira ordem	205496	0,9507	207646,8	0,9069
Pseudo-segunda ordem	1,813	0,9999	1,661	0,9988

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

BARKA, N., ABDENNOURI, M., EL MAKHFOUK, M. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymushispanicus*. L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, 320-326, 2011.

BRASIL. LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 02 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 18 fev. 2019.

CHEN, J.; WANG, X.; LIU, X.; HUANG, J., AND XIE, Z. Removal of dye wastewater COD by sludge based activated carbon. **Journal of Coastal Research**, v. 73, 1-3, 2015.

CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. **Waste Management**, v. 22, n. 2, 755-760, 2002.

DAWOOD, S.; SEN, T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, v. 46, 1933-1946, 2012.

DELLAMATRICE, P. M. Biodegradação e Toxicidade de Corantes Têxteis e Efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Piracicaba, 2005. 137 p.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I.; KARABACAKOGLU, B.; TUMSEK, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, 206-213, 2011.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, 833-846, 2007.



GAO, Y.; YUEN, Q.; XU, S.; GAO, B. Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared by activation with different alkali salts. **Materials Letters**, v. 146, 34-36, 2015.

GRANDIN, S. R.; ALEM S. P.; GARCIA JR., A. D. Desidratação de lodos produzidos em estações de tratamento de Água. In: **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Natal: ABES. 1993.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, 451-465, 1999.

MARQUES, D. M. L. M.; SILVA, A. P.; BIDONE, F. R. A. Avaliação da lixiviação de alumínio e da produção de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbios utilizados para estudar a disposição final de lodos de ETAs em aterros sanitários. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre: AIDIS.2000.

OLIVEIRA, E. M. S.; MACHADO, S. Q.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 50, 324-330, 2004.

PETTERLE, A. R.; SANTIAGO, G. G.; CHONG, W.; SOMENSI, L.; TAMBORIM, S. M. Placas cerâmicas contendo lodo de ETA e cinza de casca de arroz: correlação de suas propriedades físico-químicas

com sua microestrutura. **Química Nova**, v. 41, n. 10, 1117-1126, 2018.

REIS, G. S.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H. Produção de carvão ativado a partir de lodo de esgoto doméstico e sua aplicação na adsorção do corante preto remazol 5 em solução aquosa. **Exacta**, v. 8, n. 2, 15-23, 2015.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, 247-255, 2001.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, 1369-1374, 2012.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, New York, 1984. 432 p.

SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G.D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, 1248-1262, 2018.