

Remoção de Cobre (II) em Solução Aquosa por Adsorção Usando Carvão Ativado Produzido a Partir do Lodo Doméstico

Bezerra, J. K. A.;* Lopes, R. P. F.; Barros Neto, E. L.; Sousa, M. A. S. B.; Nunes, A. O.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (6), 1934-1948. Data de publicação na Web: 2 de janeiro de 2020

<http://rvq.sbq.org.br>

Removal of Cu (II) in Aqueous Solution by Adsorption Using Activated Carbon Produced From Sewage Sludge

Abstract: Human activities degrade natural resources and produced waste that compromises quality of life and environmental balance. Aquatic sources have been polluted with excess organic matter and other materials, such as toxic metals, making it difficult to use. The present work aims the removal of Cu (II) through the adsorption on activated carbon produced from sewage sludge. A synthetic solution of Cu (II) was prepared at 60 mg.L⁻¹ and put in contact with 80 mg of activated carbon. The samples were subjected to a shaking of 150 rpm and time of 40 min. It was found that it reached equilibrium in the time of 2 min presenting a removal efficiency greater than 85 %, obtaining a better fit to the pseudo-second order kinetic model. In order to verify the adsorption capacity, equilibrium studies were carried out through the application of adsorption models. The Freundlich model was the one that presented the best result (R² = 0.9982). These results show that the use of coal produced from sewage sludge is promising for application in the removal of copper ions, promoting the use of sludge, waste with no economic value, as an adsorbent, in addition also allows to minimize the contamination by copper metal.

Keywords: Metal removal; adsorption; sewage sludge; activated carbon.

Resumo

As atividades humanas degradam os recursos naturais e produzem resíduos que comprometem a qualidade de vida e equilíbrio ambiental. Os mananciais aquáticos têm sido poluídos com excesso de matéria orgânica e outros materiais, como os metais tóxicos, dificultando e impossibilitando seu uso. O presente trabalho visa à remoção de cobre através da adsorção em carvão ativado produzido a partir de lodo de esgoto. Foi preparada uma solução sintética de cobre, a 60 mg.L⁻¹ e colocadas em contato com 80 mg de carvão ativado. As amostras foram submetidas a uma agitação de 150 rpm e tempo de 40 min. O tempo de equilíbrio foi de 2 min apresentando uma eficiência de remoção maior que 85 %, obtendo melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem. Para verificação da capacidade de adsorção, foram realizados estudos de equilíbrio através da aplicação dos modelos das isotermas de adsorção. Os dados experimentais apresentaram melhor reajuste ao modelo de Freundlich (R² = 0,9982). De posse desses resultados, verifica-se que o uso de carvão produzido a partir de lodo de esgoto é promissor para aplicação na remoção de íons cobre, promovendo o uso do lodo, resíduo sem valor econômico, como adsorvente, além de minimizar a contaminação por metais de cobre.

Palavras-chave: Remoção de metais; adsorção; lodo doméstico; carvão ativado.

* Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Natal, CEP 59078-970, Natal-RN, Brasil.

✉ jessycakn@hotmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20190135](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190135)

Remoção de Cobre (II) em Solução Aquosa por Adsorção Usando Carvão Ativado Produzido a Partir do Lodo Doméstico

Jéssyca K. A. Bezerra,* Raniedja P. F. Lopes, Eduardo L. Barros Neto, Magna A. S. B. Sousa, Andrea O. Nunes

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Campus Natal, Avenida Senador Salgado Filho, 3000, CEP 59078-970, Natal-RN, Brasil.

jessycakn@hotmail.com

Recebido em 22 de abril de 2019. Aceito para publicação em 21 de novembro de 2019

1. Introdução

2. Referencial Teórico

- 2.1. Esgotos domésticos
- 2.2. Metais pesados
- 2.3. Processo de adsorção

3. Metodologia

- 3.1. Preparação e caracterização do carvão ativado
- 3.2. Preparo da solução
- 3.3. Cinética de adsorção
- 3.4. Isoterma de adsorção

4. Resultados e Discussão

- 4.1. Análise Termogravimétrica (TG)
- 4.2. Espectrofotometria de Fluorescência de Raios -X (FRX)
- 4.3. Difractometria de Raios-X (DRX)
- 4.4. Densidade Superficial (BET)
- 4.5. Cinéticas de adsorção
- 4.6. Isotermas de adsorção

5. Conclusões

1. Introdução

O homem e suas atividades produzem impactos e resíduos que degradam os recursos naturais e comprometem os

ecossistemas e a qualidade de vida, como por exemplo, o descarte de poluentes, sem um tratamento adequado, ocasiona um desequilíbrio nos ecossistemas, não permitindo a capacidade de auto renovação dos mesmos.

Até meados da década de 90 os resíduos líquidos eram lançados ao meio ambiente sem qualquer regimento que limitassem as deposições de tais resíduos e que possibilitassem a fiscalização por parte dos órgãos públicos. Mas, a partir de 1997 foram criadas leis sobre os recursos hídricos, como a Lei 9433, de oito de janeiro de 1997, e a Lei 9605, de 13 de fevereiro de 1998. A de 1997, em seu artigo 1º, ressalta que a água é um bem de domínio público e recurso natural limitado, dotado de valor econômico. Já a lei de 1998 dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.^{1,2}

O aumento da industrialização e o elevado crescimento populacional dos grandes centros urbanos são os principais responsáveis pelo aumento do nível de vários poluentes, destacando-se a contaminação por meio de metais, dentre eles o cobre, que se encontra na lista dos metais pesados que causam mais impactos ao meio ambiente, juntamente com o Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Arsênio (As), Bário (Ba) e Zinco (Zn).

A presença de íons metálicos em águas naturais exerce um papel determinante na função biológica de muitos organismos. Alguns metais podem apresentar toxicidade elevada para muitas formas de vida, enquanto outros são considerados essenciais, porém podem ser tóxicos quando em concentrações elevadas.³

Deste modo, o tratamento de efluentes contendo íons metálicos pesados poluidores tornou-se indispensável. As legislações criadas visam principalmente à preservação da saúde humana e a reutilização da água destes efluentes, tendo em vista que a água hoje é uma preocupação mundial.⁴

Vários métodos de remoção podem ser utilizados industrialmente no tratamento de efluentes, como: troca iônica, flotação, ultrafiltração, entre outros. No entanto, muitas técnicas são limitadas pelo alto custo ou até mesmo pela baixa eficiência.⁵

Como alternativa a esses métodos, o processo de remoção de metais por adsorção, vem sendo

bastante utilizada no tratamento de efluentes industriais, em função de sua alta eficiência de remoção, simplicidade e reciclagem de águas residuais. Embora, apresente um custo elevado com os materiais adsorvente, o que limita o uso. Tendo em vista essa problemática, pesquisadores têm buscado a utilização de materiais alternativos, como resíduos da cana-de-açúcar, casca seca de coco, casca de amendoim, caroço de azeitona, caroço de pêsego, casca de noz, resíduos agroindustriais, dentre muitos outros, para a produção de carvão ativado (CA).⁶⁻⁹

O lodo de esgoto pode ser considerado uma boa matéria-prima para a produção de carvão ativado devido a sua alta quantidade de matéria orgânica. A necessidade de tratar o esgoto urbano é fator importante para se manter a qualidade dos recursos hídricos e a saúde humana. O processo de tratamento do esgoto ocorre nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e, como subproduto, gera-se um resíduo sólido conhecido como lodo. O gerenciamento do lodo é um problema contemporâneo de preocupação mundial, devido às grandes quantidades geradas de matéria por dia.¹⁰ Sendo assim, o uso do lodo como carvão ativado aparece como alternativa para o reaproveitamento desse tipo de resíduo.

Nesse contexto, o trabalho tem como objetivo analisar a remoção do íon cobre através da técnica de adsorção utilizando como adsorvente o carvão ativado produzido a partir do lodo gerado na Estação de Tratamento de Esgoto da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

2. Referencial Teórico

2.1. Esgotos domésticos

Dispor o esgoto sem o adequado tratamento compromete a qualidade da água nas áreas urbanas, causando impacto na saúde da população, além de dificultar o atendimento de usos a jusante, como abastecimento humano, balneabilidade, irrigação, dentre outros. Atualmente no Brasil, 9,1 mil toneladas de esgoto são geradas por

dia, desta quantidade, 1,7 mil toneladas são coletadas, porém não é destinado a nenhum tipo de tratamento e 2,4 mil toneladas são despejadas a céu aberto, correspondendo, assim, a 45 % da população sem qualquer tipo de tratamento adequado.¹¹

O termo “lodo” tem sido utilizado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos. Nos processos biológicos de tratamento, parte da matéria orgânica é absorvida e convertida, fazendo parte da biomassa microbiana, denominada genericamente de lodo biológico ou secundário, composto principalmente de sólidos biológicos.¹²

O aproveitamento do lodo já é feito em outros países há bastante tempo, sendo o reuso agrícola o método mais empregado, no Brasil as alternativas de reuso ainda são pouco utilizadas e a destinação mais comum é o aterro sanitário.¹³ Estudos e implementações de novas soluções de tratamento podem ser desenvolvidas, como por exemplo na produção de carvão ativado, fornecendo um leque de possibilidades na utilização do produto formado.

2.2. Metais pesados

O termo “metais pesados” é usualmente aplicado a Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn, cuja presença está ligada a problemas relacionados com poluição e toxicidade. Esses metais quando ingeridos em quantidades superiores a determinadas concentrações especificadas pelas legislações, pode tornar-se perigoso ao consumo humano, de animais e plantas, provocando sérios danos ao meio ambiente e a saúde.¹⁴

Segundo Silva (2002)¹⁵ os metais pesados é um dos principais contaminantes de águas e têm gerado uma grande preocupação, pois, embora alguns deles sejam biogênicos, ou seja, presença essencial ao funcionamento de algumas rotas metabólicas, muitos são tóxicos e provocam sérios problemas à saúde humana, mesmo se ingeridos em pequenas concentrações

O cobre está bastante distribuído por toda a terra, sendo particularmente comum encontrá-lo

associado a sulfetos, ferro, carbono e oxigênio. São conhecidas mais de uma centena e meia de minerais de cobre, sendo que os minerais com maior interesse comercial são calcocita (Cu_2S), que possui 79,8 % de cobre e a calcopirita (CuFeS_2) com 34,5 %.¹⁶

O cobre é um dos vinte elementos conhecidos como sendo essencial para os seres humano e, sua necessidade varia de 2,5 a 5,0 mg diários. Porém em doses relativamente elevadas, ele acumula-se no fígado, podendo ser letal.¹⁷

2.3. Processo de adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo de sólido-fluido na qual se explora a propriedade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas. Dessa forma, quanto maior for à superfície externa por unidade de peso sólido, mais favorável à adsorção. Por esta razão, os adsorventes são, geralmente, partículas sólidas porosas com grande área superficial.¹⁸ O sólido sobre o qual a adsorção acontece chama-se adsorvente e as substâncias a serem adsorvidas chamam-se adsorvato.

O CA pode ser produzido de diversas maneiras, dependendo da matéria prima utilizada e da forma de ativação. As principais matérias primas usadas na produção de carvão ativado são: madeiras, endocarpo de coco, pó de arroz, bagaço de cana de açúcar, pó de café, lodo de ETE. Quanto a etapa de ativação, pode ser classificado como ativação química e física. A ativação química é caracterizada pela impregnação das substâncias químicas como, hidróxido de potássio, acetato de sódio, cloreto de zinco, ácido fosfórico, entre outros, para degradar e desidratar os materiais celulósicos e prevenir o encolhimento durante a carbonização¹⁸. Na ativação física, o CA é obtido, normalmente através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, seguida pela ativação com vapor de dióxido de carbono, a elevadas temperaturas.¹⁹

No processo de adsorção, a chave mais

importante para o seu entendimento é o estudo do equilíbrio de adsorção. O equilíbrio de adsorção é atingido quando o número de moléculas que chegam à superfície é igual ao número de moléculas que deixam a superfície do adsorvente em um fluido. Um equilíbrio de fases é envolvido na distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida, sendo governado pelos princípios da termodinâmica.²⁰

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. As equações da cinética são funções que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie no adsorvente. Fisicamente, estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência de massa.²¹

A capacidade de adsorção do carvão pode ser mensurada através de modelos de isotermas de adsorção. Assim, utilizando-se de considerações e simplificações matemáticas, a isoterma de adsorção é uma relação entre a razão da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, à temperatura constante.²²

Os dois modelos mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção são as equações de Langmuir (1918) e Freundlich (1906) que são tipicamente representadas pelo grupo de isotermas de dois parâmetros. As equações que descrevem esses modelos serão apresentadas na seção.

3. Metodologia

3.1. Preparação e caracterização do carvão ativado

O carvão utilizado como adsorvente foi obtido a partir do lodo da ETE da UFRN. Para o preparo do carvão, primeiramente foi impregnado com o hidróxido de potássio KOH (pó) com pureza de 85 % na proporção de 0,5 (relação KOH/Lodo), conforme a Equação (1).

$$\text{Taxa de impregnação} = \frac{m(\text{g})\text{KOH}}{m(\text{g})\text{lodo}} = 0,5 \quad (1)$$

A mistura foi alimentada em um forno mufla a 550 °C na vazão de 100 mL.min⁻¹ durante 45 minutos. O carvão produzido foi ativado com HCl 6 mol.L⁻¹ na temperatura de 75 °C sob agitação por cerca de 2 horas. Em seguida, foi filtrado e lavado com água quente a 90 °C para retirada do excesso de acidez. O carvão produzido foi seco em estufa, a 110 °C por 24 horas para finalizar o processo de ativação.²³

O pó precursor foi submetido a uma análise termogravimétrica pelo equipamento *Schimadzu* modelo DTG- 60 com uma taxa de 200 mL.min⁻¹ de ar sintético para uma amostra de massa de 2.93 mg, a uma taxa de aquecimento a 10 °C.min⁻¹ na faixa de temperatura entre 0 e 1000 °C.

A composição da amostra do lodo e do carvão ativado foram analisadas utilizando o espectrômetro FRX de modelo EDX-720 da marca *Schimadzu* em atmosfera a vácuo e desenvolvido o método semi quantitativo. Utilizando o difratômetro de raio-x modelo DRX-6000 da marca *Schimadzu*. As amostras foram submetidas a radiação K α de Cu com uma voltagem de 30 kV e uma corrente elétrica de 30 mA a 2 θ na faixa de 20-70°.

A análise de densidade superficial do carvão ativado foi realizada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) utilizando o equipamento *Micromeritics* modelo ASAP 2020.

3.2. Preparo da solução

A solução de Cu (II) foi preparada a partir do sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O) com água destilada. A curva de calibração foi confeccionada a partir da solução de CuSO₄ em concentrações de 0 a 100 mg.L⁻¹. As soluções foram analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica *VARIAN* modelo AA242, a um comprimento de onda de 222,6 nm obtendo uma regressão linear Abs = 0,0032*C – 0,0015 com o coeficiente de determinação (R²) de 0,9998.

3.3. Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em erlenmeyers contendo 80 mg do material adsorvente (CA) e 50 mL da solução de sulfato de cobre a 60 mg.L⁻¹ agitados no *Shaker Tecnal* modelo TE-420 à 150 rpm, a uma temperatura de 27 °C e sem ajuste de pH. Alíquotas de 10 mL foram coletadas nos tempos de: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 5; 10; 20; 30 e 40 min, e imediatamente analisadas pelo espectrofotômetro de absorção atômica. Os experimentos foram realizados em duplicata.

O cálculo da remoção do cobre foi efetuado pelo rendimento do processo a partir da Equação (2):

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial (mg.L⁻¹) e C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg.L⁻¹).

Os dados experimentais obtidos a partir do estudo cinético foram ajustados aos modelos pseudo-primeira-ordem a partir da equação de Lagergren (Equação 3) e a equação pseudo-segunda-ordem linearizada, proposta por Ho e McKay²⁴ (Equação 4).

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

sendo k_1 a constante de velocidade em min⁻¹, q_e a concentração de adsorvato no adsorvente no equilíbrio em mg.g⁻¹ e q_t a concentração de adsorvato no adsorvente no tempo t em mg.g⁻¹.

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

em que k_2 é a constante de velocidade, em g.mg⁻¹min⁻¹, q_e a concentração de adsorvato no adsorvente no equilíbrio em mg.g⁻¹ e q_t a concentração de adsorvato no adsorvente no tempo t em mg.g⁻¹.

3.4. Isoterma de adsorção

Nos estudos para a isoterma de adsorção foram usadas soluções de sulfato de cobre nas concentrações de 10, 15, 30, 45, 60, 75, 100 mg.L⁻¹. O procedimento experimental foi realizado no *Shaker Tecnal* modelo TE-420 a 27 °C com agitação a 150 rpm, em erlenmeyers contendo 80 mg de carvão e 50 mL de solução, sendo retiradas alíquotas de 10 mL após 20 min, de forma a garantir o equilíbrio, e imediatamente analisadas pelo espectrofotômetro de absorção atômica a um comprimento de onda de 222,6 nm. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A isoterma de adsorção é uma relação entre a razão da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, à temperatura constante. A quantidade adsorvida do sólido foi calculada pelo balanço de massa expresso pela Equação (5).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

Em que q é a quantidade adsorvida (mg.g⁻¹), C_0 é a concentração inicial do cobre na solução (mg.L⁻¹), C_e é a concentração do cobre na solução no equilíbrio (mg.L⁻¹), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

Os dois modelos de isotermas testados nesse estudo para verificar qual deles melhor descreve o equilíbrio de adsorção são: as equações de Langmuir (1918) e Freundlich (1906) que são tipicamente representadas pelo grupo de isotermas de dois parâmetros.

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação (6):

$$q = \frac{q_m K_L c}{1 + K_L c} \quad (6)$$

Em que q é a concentração da fase adsorvida, q_m é o limite de saturação, ou seja, a capacidade máxima que pode ser adsorvida, K_L é um parâmetro de afinidade adsorvente-adsorbato

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional (R_L), avaliando a forma da isoterma, sendo definido pela Equação (7):

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (7)$$

O valor o fator de separação (R_L) indica a forma da isoterma, se $R_L > 1$: Isoterma Desfavorável, $R_L = 1$: Isoterma Linear, $0 < R_L < 1$: Isoterma Favorável, $R_L = 0$: Isoterma Irreversível.

O modelo de Freundlich é bastante geral, pois admite que o calor de adsorção varie exponencialmente com a fração de cobertura superficial. A isoterma é dada pela Equação (8):

$$q = K_F \cdot c^{1/n} \quad (8)$$

Em que, K_F e n são os parâmetros isotérmicos, respectivamente, indicadores da capacidade de adsorção e da intensidade de energia de adsorção.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 1 mostra a análise térmica (TG/DTG)

do pó de lodo da ETE da UFRN, beneficiada nos processos de moagem e de peneiramento. Foi observado que o primeiro evento aconteceu em torno de 39 °C e 100 °C, ocorrendo em função da evaporação da água presente no lodo, evento este apresentando um pico endotérmico como visto na curva DTG. A segunda etapa de perda de massa ocorreu em 250-500 °C apresenta uma maior variação na perda de massa e esta fase pode ser atribuída à decomposição dos polímeros orgânicos presentes na amostra. A terceira e última etapa (500-1000 °C) acompanhada de um pico exotérmico corresponde à fração de materiais não degradáveis, como celulose ou similares, que se decompõem a temperaturas elevadas, assim como a maioria das impurezas e cinzas.²⁵⁻²⁷

A amostra de lodo resultou em uma perda de massa de aproximadamente 65 %. Esta perda de massa pode ser explicada pela metodologia usada, no qual durante o processo de calcinação ocorreu a eliminação dos reagentes orgânicos.²⁸

4.2. Espectrofotometria de Fluorescência de Raios -X (FRX)

A Tabela 1 mostra a composição da amostra inicial e do material precursor resultantes da análise de espectrofotometria de fluorescência de raios-X. Foi observado que no processo de obtenção do carvão ativado houve uma diminuição na quantidade de Ferro e Cálcio, enquanto a quantidade de Silício e Cloro aumentaram. As variações observadas foi devido ao ataque ácido. Os metais Fe e Ca foram lixiviados, sendo removidos na filtração. O Cloro se fez presente na composição do carvão ativado, por meio do HCl utilizado durante o processo tratamento do material, contribuindo para retirada de impurezas e cinzas, não interferindo na qualidade do material.^{29,30}

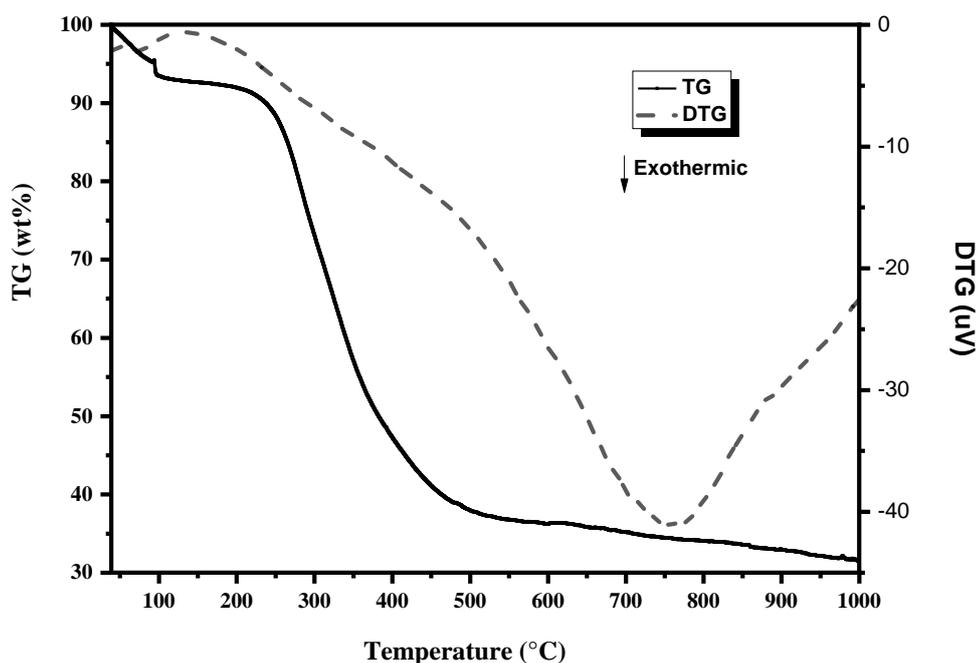


Figura 1. Análise termogravimétrica (TG) e análise termica diferencial (DTG) do lodo de esgoto. Taxa de aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para massa de 2,93mg em atmosfera de ar sintético

Tabela 1. Composição do lodo de esgoto e carvão ativado

Amostras	Análise composição das amostras (Expressas em % de massa)						
	Si	Fe	Cl	Zr	Ti	K	Ca
Lodo	8.28	39.393	0	0	5.671	5.678	18.178
CA	29.44	25.572	10.271	6.994	6.233	5.649	4.182

4.3. Difractometria de Raios-X (DRX)

A Figura 2 mostra os difratogramas do lodo doméstico e do carvão ativado a uma temperatura de calcinação de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra de lodo (Figura 3a) apresentou espectro de difração com formação inicial de banda característica de materiais amorfos, identificando um pico com estrutura hexagonal de quartzo (SiO_2) de intensidade de 62 contagens ($2\theta \sim 26,56^{\circ}$) indetificado pelo comparativo às fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS 82-0511. A amostra de carvão ativado (Figura 3b) também mostra

características de material amorfo, com fase marjoritária de quartzo (JCPDS 85-0335) com maior intensidade em 104 contagens ($2\theta \sim 26,68^{\circ}$) e traços de uma segunda fase composta por hematita (JCPDS 73-0603) com uma intensidade de 38 contagens ($2\theta \sim 35,18^{\circ}$). Segundo Li *et al.*,³¹ a presença de hematita pode ser proveniente da conversão de sais de ferro abundantes no lodo inicial, convertidos em óxidos de ferros. O desempenho do carvão ativado, como adsorvente, nos estudos de adsorção está diretamente relacionado as características do material apresentadas.

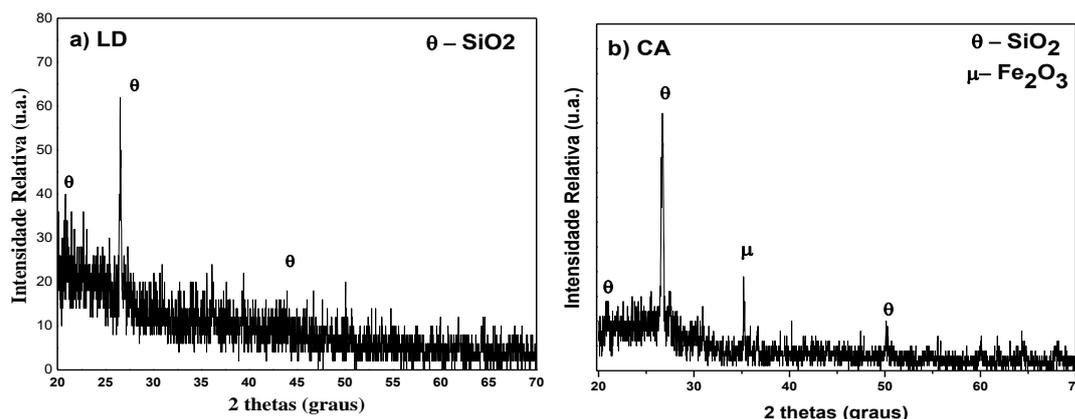


Figura 2. Espectros de difração de Raios-X das amostras: a) LD (Lodo) e b) CA (carvão ativado)

4.4. Densidade Superficial (BET)

A área superficial é influenciada pelo tempo de carbonização, taxa de impregnação e temperatura de pirólise. O maior efeito sobre a área é a temperatura de pirólise.^{32,33} Os resultados apresentados na Figura 1 possibilitou o estudo da temperatura mínima necessária para obter melhores condições no processo de produção do CA, favorecendo a diminuição nos custos energéticos. Obtendo, dessa forma, a partir da análise pelo método de BET a área superficial calculada (S_{BET}) da amostra pirolisada foi de $333,18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para um volume médio dos poros (V_p) de $0,1822 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

Nesta perspectiva, encontram-se na literatura, inúmeros estudos acerca da utilização do carvão ativado produzido a partir do lodo de esgoto e a exemplo disto, pode-se citar as de Zang *et al.*³⁴ que obtiveram em seus estudos uma área superficial no valor de $23,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ na pirólise do carvão a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas com taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Lin *et al.*,³⁵ apresentaram uma área superficial de $130,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o carvão ativado preparado via KOH com a temperatura de carbonização a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Zou *et al.*⁽²⁶⁾, obtiveram uma área superficial de $121,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ usando a temperatura de carbonização de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio (50mLmin^{-1}), a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Otero *et al.*,³⁶ utilizaram como agente ativante, em seu processo, o ZnCl_2 nas condições de $40 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aquecendo até $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min,

apresentando uma área superficial de $472 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Kacan³² utilizando KOH como agente ativante, obteve a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e no tempo de aquecimento de 45 min uma área superficial de $310,62 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

4.5. Cinéticas de adsorção

Na Figura 3 pode ser observada a cinética de adsorção do cobre sobre o carvão ativado a partir do lodo de ETE, que apresenta a quantidade removida (%) em função do tempo (min) de contato do adsorvente com o adsorvato.

Nota-se na Figura 3 que nos primeiros 2 minutos o carvão ativado atingiu o equilíbrio quando em contato com as moléculas de cobre, obtendo uma eficiência de remoção de 85 %. No estudo, foi utilizada uma solução de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cu (II) e 80 mg de CA. Dourado *et al.*³⁷ verificou a remoção de cobre utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente constatando um rendimento médio de 31,5 % em um estudo de 60 min gerando uma curva de adsorção desfavorável.

Sá *et al.*³⁸ também verificou a remoção de cobre, utilizando como adsorvente o carvão ativado produzido a partir da casca de Licurí contatando uma remoção média de 65 % de remoção na concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cu (II) em 60 min e utilizando 1000 mg do CAL.

Com base nos resultados obtidos no estudo cinético, foram obtidos os ajustes dos dados cinéticos utilizando os modelos: pseudo-

primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Foi utilizado para os ajustes dos dados experimentais a equação de Lagergren (Equação 3) e a equação linearizada (Equação

4) proposta por Ho e McKay,²⁴ respectivamente. Na Figura 4 e na Figura 5 estão expressos os ajustes aos modelos.

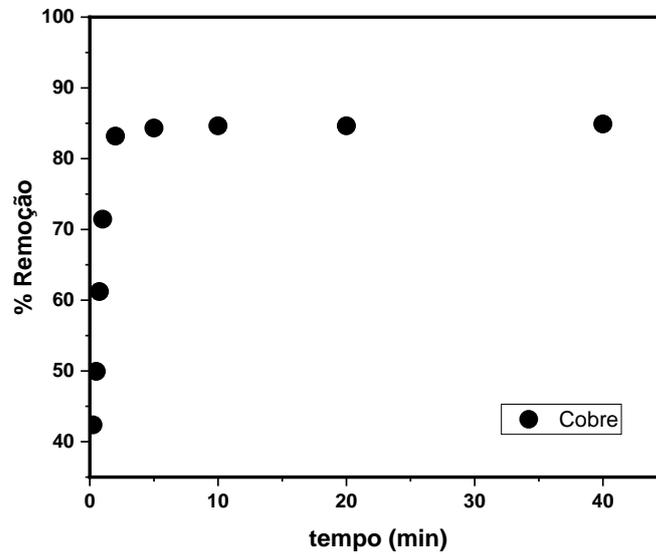


Figura 3. Cinética de adsorção em termos de quantidade adsorvida do cobre versus o tempo de adsorção

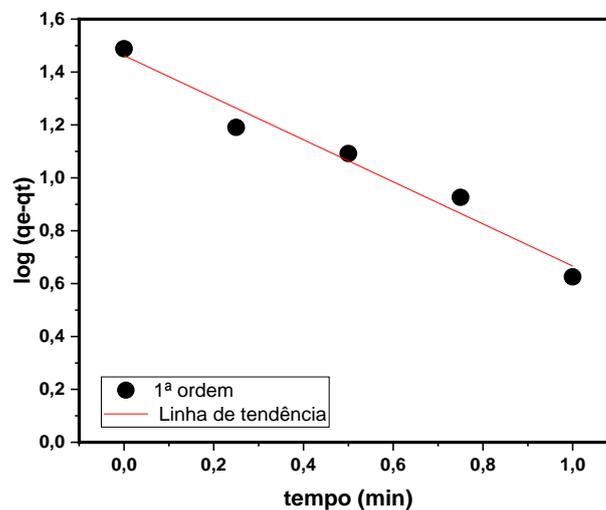


Figura 4. Ajustes das cinéticas de pseudo-primeira ordem para o cobre

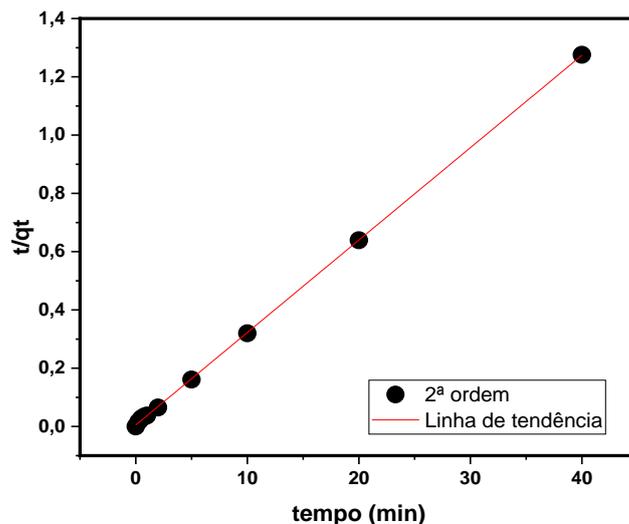


Figura 5. Ajustes das cinéticas de pseudo-segunda ordem para o cobre

Ambos os modelos cinéticos assumem que a diferença entre a fase sólida e a concentração na fase sólida em equilíbrio, em qualquer tempo, é a força motriz da adsorção. Porém, no modelo cinético de pseudo-primeira ordem a taxa de adsorção global é diretamente proporcional à força motriz. Já no

modelo de pseudo-segunda ordem a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da força motriz.³⁹

Os resultados dos parâmetros obtidos para o modelo e os coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos da adsorção do Cu (II)

Componente	Pseudo-primeira Ordem				Pseudo-segunda Ordem		
	q _{exp}	K1	q _{cal}	R ²	K2	q _{cal}	R ²
Cu (II)	31,2620	1,7959	4,2545	0,9736	0,1288	31,5457	0,999

Na Tabela 2 pode-se verificar um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo pseudo-segunda ordem apresentando um coeficiente de ajuste de 0,999 e uma capacidade máxima de adsorção ($q_e = 31,5457 \text{ mg.g}^{-1}$). Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não se ajusta a toda a faixa de tempo de contato. Geralmente é aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção. Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem relata comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, o que explica o melhor ajuste.⁴⁰

4.6. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção permitem

visualizar a quantidade adsorvida do cobre na superfície do sólido adsorvente. Os experimentos foram obtidos com agitação em *shaker* por 20 minutos, para garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. A quantidade de contaminante removido por unidade de massa de adsorvente foi determinado através da Equação (5).

Com base nos estudos, foi possível obter dados de equilíbrio de adsorção para o cobre utilizando como adsorvente o carvão ativado. As isotermas foram construídas relacionando a concentração do sulfato de cobre na fase sólida em função da concentração na fase líquida.

Os resultados experimentais foram

ajustados pelo Software Oringin 8.0, dos modelos foram calculados e são apresentados na Tabela 3. utilizando os modelos de Langmuir (Equação 6) e Freundlich (Equação 8). Os parâmetros

Tabela 3. Ajustes dos parâmetros obtidos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o cobre

Composto	Modelo	Parâmetros	Fator de correlação (R ²)
Cobre	Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	10,5485
		K_L	0,0249
		R_L	0,9157
	Freundlich	1/n	0,7349
		K_F	0,3018
			0,9982

Ao avaliar os parâmetros obtidos através da linearização da equação de Langmuir e Freundlich, verifica-se um melhor ajuste dos dados ao modelo de Freundlich, apresentando um fator de correlação de 0,9982. Outro parâmetro a se avaliar é o fator de separação (R_L), que para valores entre 0 e 1, a isoterma apresenta sua forma favorável para um processo de adsorção. A Tabela 3 mostra

valores de R_L para o cobre de 0,9157, o que indica a formação de uma isoterma favorável, conforme pode ser observado graficamente nas Figura 4.

A Figura 6 apresenta os resultados das isotermas de adsorção para o cobre, ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

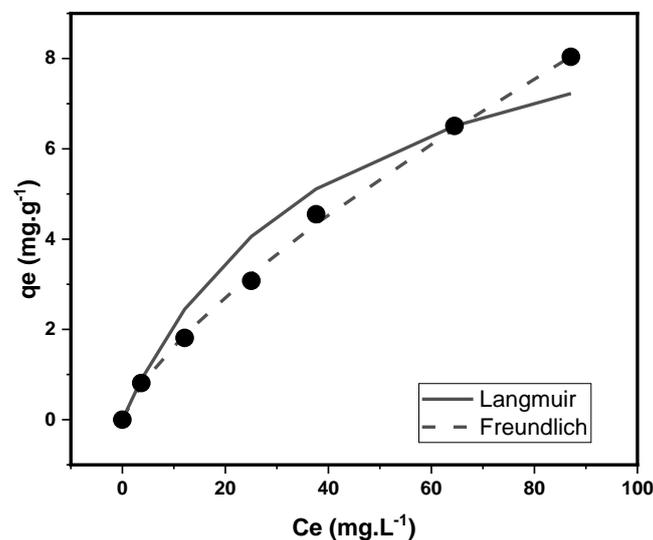


Figura 6. Isotermas de adsorção para o cobre ajustado ao modelo de Langmuir e Freundlich (T=27 °C, 150 rpm e m=0,08 g)

Abreu⁴¹ estudou a remoção de íons de cobre utilizando carvão ativado produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Em seus estudos obteve um melhor ajuste da sua

isoterma ao modelo de Langmuir, enquanto o presente trabalho melhor se ajustou ao modelo de Freundlich.

5. Conclusões

O estudo mostrou a remoção de Cu (II) utilizando o carvão ativado produzido a partir do lodo da ETE da UFRN. A cinética de adsorção mostra uma boa eficiência de remoção.

Foi observado que a quantidade de Cu(II) removida está além dos resultados encontrados na literatura. Em que obteve-se uma remoção de 85 % na concentração de 60 mg.L⁻¹ de Cu(II) utilizando 80 mg de carvão ativado, em um tempo de adsorção de 2 minutos. Nessas condições a capacidade de adsorção foi de 31,5 mg.g⁻¹. Observou o melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem e para a isoterma o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

O resultado foi bastante satisfatório apresentando uma contribuição inédita, diante da utilização de carvão ativado produzido a partir do lodo, mostrando que é possível diminuir os impactos causados ao meio ambiente e colaborar para o desenvolvimento sustentável.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Lei nº 9.433 - Política Nacional de Recursos Hídricos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm> . Acesso em: 11 dezembro 2018.
- ² Lei nº 9605 – Lei de crimes ambientais. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9605.htm> Acesso em: 11 dezembro de 2018.
- ³ Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L. G.; Muntau, H.; van Leeuwen, H. P.; Łobiński, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements: Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Applied Chemistry* **2000**, 72, 1453. [CrossRef]
- ⁴ Schaefer, L.F.D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Santa Cruz do Sul, Brasil, 2013. [Link]
- ⁵ Santos, L. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2014. [Link]
- ⁶ Tavares, J. K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2007. [Link]
- ⁷ Su, F.; Lu, C.; Hu, S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 353, 83. [CrossRef]
- ⁸ Bewanger Filho, J. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil, 2014. [Link]
- ⁹ Aleghafouri, A.; Hasanzadeh, N.; Mahdyarfar, M.; Seifkordi, A.; Mahdavi, S.M.; Zoghi, A.T. Experimental and theoretical study on BTEX removal from aqueous solution of diethanolamine using activated carbon adsorption. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2015**, 22, 618. [CrossRef]
- ¹⁰ Machado, C. R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010. [Link]
- ¹¹ A.N.A - Agência Nacional das Águas, Geo Brasil-Recursos Hídricos; Centro de Informação, Documentação Ambiental e Editoração 2018. Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>> Acesso em: 10 dezembro 2018.
- ¹² Pedroza, M. M; Vieira, G. E. G; Sousa, J. F.; Pickler, A. C.; Leal, E. R. M.; Milhomen, C. C. Produção e tratamento de esgoto – Uma revisão. *Revista Liberato* **2010**, 11, 89. [Link]
- ¹³ Godoy, L. C. A logística na destinação do lodo de esgoto. *Revista Científica On-line Tecnologia – Gestão – Humanismo* **2013**, 2, 1. [Link]

- ¹⁴ Hayashi, A. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas Brasil, 2001. [Link]
- ¹⁵ Silva, R. L. B.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2002. [link]
- ¹⁶ Moura, M. C. P. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2001. [Link]
- ¹⁷ Silva, R. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2010. [Link]
- ¹⁸ Gurses, A.; Dogar, C.; Karaca, S.; Açikyildiz, M.; Bayrak, R. Production of granular activated carbon from waste rosa canina sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye. *Journal of Hazardous Materials B* **2005**, *131*, 254. [CrossRef]
- ¹⁹ Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. *AIChE Journal* **1985**, *31*, 523. [CrossRef]
- ²⁰ David Darling Adsorption. Disponível em: <<http://www.daviddarling.info/encyclopedia/A/adsorption.html>> Acesso em: 17 dezembro 2018.
- ²¹ Guelfi, L. R.; Scheer, A. P.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2007. [Link]
- ²² Borba, C. E., Guirardello, R., Silva, E. A., Veit, M. T.; Tavares, C. R. G. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. *Biochemical Engineering Journal*. **2006**, *30*, 184. [CrossRef]
- ²³ Bezerra, J. K. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2017. [Link]
- ²⁴ Ho, Y. S.; McKay, G. The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research* **1999**, *33*, 578. [CrossRef]
- ²⁵ Cao, J. P.; Li, L. Y.; Morishita, K.; Xiao, X. B.; Zhao, X. Y.; Wei, X. Y. Nitrogen transformations during 4.1. Análise termogravimétrica (TG) 4.1. Análise termogravimétrica (TG) 4.1. Análise termogravimétrica (TG) fast pyrolysis of sewage sludge. *Fuel* **2013**, *104*, 1. [CrossRef]
- ²⁶ Zou, J.; Dai, Y.; Wang, X.; Ren, Z.; Tian, C.; Pan, K.; Li, S.; Abuobaidah, M.; Fu, H. Structure and adsorption properties of sewage sludge-derived carbon with removal of inorganic impurities and high porosity. *Bioresource Technology* **2013**, *142*, 209. [CrossRef]
- ²⁷ Magdziard A.; Werle, S. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Management* **2014**, *34*, 174. [CrossRef]
- ²⁸ Tian, Y.; Zhang, J.; Zuo, W.; Chen, L.; Cui, Y.; Tan, T. Nitrogen Conversion in Relation to NH₃ and HCN during Microwave Pyrolysis of Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology* **2013**, *47*, 3498. [CrossRef]
- ²⁹ Ros, A.; Lillo-Ródenas, M. A.; Fuente, E.; Montes-Morán, M. A.; Martín, M. J.; Solano, A. L. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* **2006**, *65*, 132. [CrossRef]
- ³⁰ Hunsom, M.; Autthanit, C. Preparation of sludge-derived KOH-activated carbon for crude glycerol purification. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **2015**, DOI [CrossRef]
- ³¹ Li, W.; Yue, Q.; Gao, B.; Ma, Z.; Li, Y.; Zhao, H. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171*, 320. [CrossRef]
- ³² Kacan, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. *Journal of Environmental Management* **2016**, *166*, 116. [CrossRef]
- ³³ Hadi, P.; Xu, M.; Ning, C.; Lin, C.S.K.; McKay, G. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *260*, 895. [CrossRef]
- ³⁴ Zang, W.; Mao, S.; Chen, H.; Huang, L.; Qiu, R. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. *Bioresource Technology* **2013**, *147*, 545. [CrossRef]

- ³⁵ Lin, Q. H.; Cheng, H.; Chen, G. Y. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *93*, 113. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Otero, M.; Rozada, F.; Morán, A.; Calvo, L.F.; García, A.I.; Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. *Desalination*, **2009**, v.239, p.46-57. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Dourado, G. N.; Macedo, S. M.; Lobato, A. K. C. L.; *Resumos do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Fortaleza, Brasil 2016. [[Link](#)]
- ³⁸ Sá, I. P.; Filho, E. O. S.; Nascimento, W. G.; Ferreira, M. L. O.; Braga, V. S.; Estrela, T. S.; Castro, G. R.; Amorim, F. A. C. Estudo de remoção de Cu(II) em meio aquoso utilizando carvão preparado a partir da casca de licurí (*Syagrus coronata*). *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 2121. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Yang, R. T.; *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons: New Jersey, 2003.
- ⁴⁰ Baldissareli, V. Z.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Regional de Blumenau, Brasil, 2006. [[Link](#)]
- ⁴¹ Abreu, M.B. *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2013. [[Link](#)]