

XV – 011 USO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE COM INDUÇÃO POR ENERGIA DE MICRO-ONDAS

Renata Medici Frayne Cuba (*), Bethânia Moreira de Paula, Francisco Javier Cuba Terán

* Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA) da Universidade Federal de Goiás (UFG). renatafrayne@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados do uso de carvão, produzido a partir de lodo de estação de tratamento de efluentes e ativado quimicamente com ácido fosfórico por meio de indução de energia de micro-ondas, como material adsorvente alternativo de baixo custo. Foram analisadas a capacidade e cinética de adsorção em ensaios de batelada utilizando como adsorbato o corante tartrazina. Os resultados demonstraram que as maiores eficiências de remoção (cerca de 100%) ocorreram em pHs ácidos sendo o pH = 4,0 o adotado para os estudos. Verificou-se remoção de 80% da concentração inicial de tartrazina (30 mgL^{-1}) nos primeiros 50 min de tratamento alcançando os 100% após 100 minutos de ensaio. O modelo cinético ajustado foi o de pseudo-primeira ordem com constante cinética aparente de $0,04243 \text{ min}^{-1}$. Com relação à capacidade de adsorção os ensaios de isotermas revelaram adequado ajuste ao modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 29 mg g^{-1} .

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de ETE, Tartrazina, Adsorção, Biocarvão

ABSTRACT

This study presents the results of the use of a low-cost alternative adsorbent material generated from anaerobic sludge, that was chemically activated with phosphoric acid by means of microwave energy. The kinetic adsorbent capacity was assessed in a sequencing batch reactor using tartrazine dye as the adsorbate. The results demonstrated that the higher removal efficiencies (near 100%) took place in acidic pH, being pH = 4 adopted for subsequent tests. An 80% removal of tartrazine initial concentration (30 mgL^{-1}) was verified in the first 50 min of exposure, reaching 100 % after 100 min. The kinetic model that was best fitted was of pseudo-first order with kinetic constant equal to $0,04243 \text{ min}^{-1}$. About adsorptive capacity, the isotherm essays were satisfactory fitted to the Langmuir model with a maximum adsorptive capacity of 29 mg.g^{-1} .

KEY WORDS: Wastewater treatment plant sludge, tartrazine, adsorption, biochar.

INTRODUÇÃO

É inegável os benefícios ambientais, sociais e de saúde que as estações de tratamento de esgoto oferecem para a sociedade moderna. No entanto, o destino final dos subprodutos (lodo) resultantes desses sistemas tem se tornado uma preocupação para diferentes profissionais do setor de saneamento devido a elevada quantidade gerada (LI et al, 2010) assim como a presença de patogênicos e substâncias tóxicas que lhe conferem características de periculosidade (MÉNDEZ et al, 2005).

Diferentes soluções tecnológicas foram exploradas para a disposição desse material, dentre as quais se destacam a disposição em aterros sanitários, compostagem, incineração e aplicação na agricultura (LI et al, 2011; QIAN et al, 2016). Porém, esses métodos apresentam alguma limitação ou algum impacto ambiental negativo sendo preciso buscar técnicas de destinação com custo benefício atrativos e ambientalmente seguras (WANG; ZHU; YIN, 2008).

Devido ao seu alto conteúdo de material orgânico (LI et al 2011; QIAN et al, 2016) a conversão do lodo de sistemas de tratamento de esgoto em biocarvão, para ser utilizado como material adsorvente de compostos orgânicos e inorgânicos, tem sido estudada por diferentes autores. (KONG et al, 2013; LI et al, 2011; QIAN et al, 2016)

O biocarvão é um sólido derivado de resíduos agrícolas e industriais (SUN et al, 2015) obtido pela decomposição térmica da matéria orgânica em temperaturas entre $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na ausência ou sob condições limitadas de oxigênio (XIE et al, 2015) e tem sido estudado como material alternativo ao carvão ativado comercial devido, este último, apresentar elevado custo quando aplicado em escala industrial. (WANG; ZHU; YIN, 2008).



1º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade

GRAMADO-RS

12 a 14 de junho de 2018

Sendo assim, o uso de lodo de estação de tratamento efluentes como biocarvão não apenas resolveria o problema de poluição, mas também ofereceria uma alternativa para a transformação de resíduos sólidos em material útil na produção de adsorvente para tratamento de água poluída. (LI et al, 2011)

Porém, a capacidade de adsorção dos biocarvões depende, entre outras características, do volume dos poros e grupos funcionais presentes na sua superfície que podem ser modificados por meio de diferentes agentes e técnicas de ativação entre elas o uso de ácido fosfórico (H_3PO_4) e utilização de energia de micro-ondas para o aquecimento.

O uso de ácido fosfórico como agente ativante apresenta como vantagens o fato de este não apresentar características poluentes, como por exemplo sais de metais como $ZnCl_2$, e poder ser removido facilmente do material adsorvente com água destilada. Já os equipamentos de micro-ondas apresentam a vantagem de aquecer a amostra de dentro para fora e não por condução ou convecção como acontece nos equipamentos de aquecimento convencional. (YAGMUR, OZMAK; AKTAS, 2008).

Pelo exposto, o objetivo do presente trabalho é o de apresentar os resultados da capacidade e da cinética de adsorção do carvão ativado produzido a partir de lodo de estação de tratamento de efluentes e ativado quimicamente com ácido fosfórico por meio de indução de energia de micro-ondas. Como adsorvente foi utilizado o corante tartrazina, que se encontra entre os produtos que quando presentes no meio apresentam elevada persistência biológica fazendo com que o tratamento de efluentes coloridos seja realizado, geralmente, empregando-se métodos físico-químicos como a adsorção ao invés dos sistemas biológicos convencionais.

METODOLOGIA

Obtenção do Carvão Ativado

O lodo utilizado foi obtido do reator biológico anaeróbio de uma indústria alimentícia situada no município de Nerópolis-GO. Inicialmente, os grânulos do lodo anaeróbio foram lavados com água destilada e seco à temperatura de 105 °C até massa constante. A ativação foi realizada com a imersão do material precursor em ácido fosfórico (H_3PO_4) 85 % na proporção massa de ácido:massa material precursor de 3:1 seguido do aquecimento, por 30 segundos, em micro-ondas caseiro com potência de 900W e frequência de 2,45GHz. Em seguida o material foi carbonizado à temperatura de 350 °C por período de 1 hora sob atmosfera de N_2 . As condições de ativação e carbonização foram propostas por Yagmur et. al. (2008).

Determinação do pH de adsorção

Os experimentos para avaliar a influência do pH na adsorção da tartrazina foram feitos em batelada com tempo de agitação de 24 horas em mesa agitadora com velocidade rotacional de 100 rpm (VU et al., 2017) e temperatura de 22°C. Foi utilizada solução de tartrazina com concentração de 75 $mg L^{-1}$ e os valores de pH testados foram ajustados entre 1,0 a 12 utilizando solução de H_2SO_4 0.1M ou NaOH 0.1M e a concentração de adsorvente foi de 25 $g L^{-1}$.

A quantidade de tartrazina adsorvida no biocarvão foi determinada por meio da Equação 1.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) V \quad \text{equação (1)}$$

onde q_e é a quantidade de tartrazina adsorvida por massa de biosservente no equilíbrio ($mg g^{-1}$), C_0 e C_t são as concentrações iniciais e finais de tartrazina em solução ($mg L^{-1}$), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

Isotermas de Adsorção

Para os ensaios de isotermas de adsorção foram utilizadas soluções de tartrazina com concentrações de 15 $mg L^{-1}$, 30 $mg L^{-1}$, 45 $mg L^{-1}$, 60 $mg L^{-1}$, 75 $mg L^{-1}$ e 100 $mg L^{-1}$ e concentração de adsorvente foi de 25 $g L^{-1}$. A temperatura utilizada foi de 22 °C. O pH utilizado no ensaio foi o que produziu maior remoção de tartrazina no ensaio para determinação do pH e o tempo de agitação foi obtido no ensaio cinético.

Foram utilizados os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich utilizando-se o software Origin 8.0 (Version 8) conforme apresentados nas Equações 2 e 3, respectivamente..

$$q_e = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L + C_{eq}} \quad \text{equação (2)}$$

$$q_e = K_f C_{eq}^n \quad \text{equação (3)}$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é um parâmetro de Langmuir (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir, (mg L^{-1}) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}), K_f ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^n$) é a constante de Freundlich e n (adimensional) parâmetro que indica a magnitude da força motriz de adsorção ou a heterogeneidade da superfície.

Cinética de Adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em equipamento jar test com as mesmas condições de pH, temperatura e velocidade rotacional dos estudos de adsorção. A concentração de tartrazina utilizada foi de 30 mg L^{-1} e a concentração de biocarvão adsorvente de 3 g L^{-1} . Foram coletadas alíquotas de 5 mL em intervalos de tempo pré-determinados durante período de 300 minutos.

Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e de pseudo-segunda ordem (Equação 5).

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{equação (4)}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{equação (5)}$$

onde q_t é a quantidade adsorvida por grama de biocarvão (mg g^{-1}) no tempo t (min) e k_1 e k_2 são as constantes de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Análises Estatísticas

Para avaliar a qualidade dos ajustes foram utilizados como critérios os valores dos coeficientes de correlação (R^2) e o teste de qui-quadrado (χ^2), que leva em consideração as respostas observadas experimentalmente e os valores previstos pelo modelo. De acordo com a Eq. (6) utilizada por Ho and Wang (2008).

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad \text{equação (6)}$$

onde q_e é o dado experimental da capacidade de equilíbrio (mg g^{-1}) e $q_{e,m}$ a capacidade de equilíbrio calculada pelo modelo (mg g^{-1}).

Determinação da Tartrazina

A tartrazina utilizada nos estudos foi gentilmente cedida pela indústria farmacêutica CIFARMA. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e a concentração da tartrazina foi determinada por meio de análises espectrofotométricas com absorção em comprimento de onda de 428 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Influência do pH na capacidade de adsorção

Na Figura 1 encontra-se apresentada a eficiência de remoção de tartrazina em função do pH da solução.

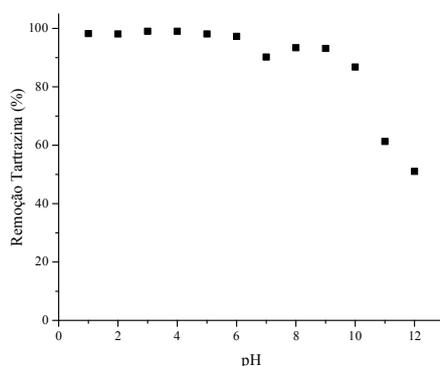


Figura 1: Remoção de tartrazina em função do pH do meio. Fonte: Autores do trabalho

Como pode ser observado na Figura 1 os valores de pH na faixa ácida foram os que apresentaram as maiores remoções. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Gonçalves et al (2014) que alcançaram valores de remoção da ordem de 70% em pH 2. O grupo N-N do corante tartrazina é negativamente carregado, o que a caracteriza como um corante aniônico e isso faz com que essa classe de corantes seja removida em pHs ácidos (FERREIRA, 2013).

Como a eficiência de remoção da tartrazina foi próxima aos 100% em intervalo de pH entre 1 e 6 e devido ao fato de o biocarvão abaixar o pH do meio para valores próximos a 4,0, optou-se em trabalhar com esse valor de pH de forma a utilizar a menor quantidade possível de químicos para ajuste de pH.

Cinética de Adsorção

Na Figura 2 é apresentada a remoção de tartrazina em função do tempo de adsorção.

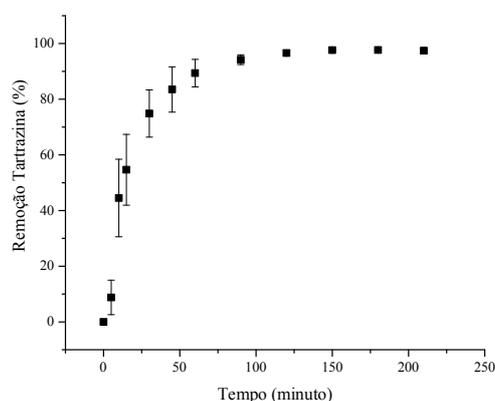


Figura 2: Remoção de tartrazina em função do tempo de adsorção. Fonte: Autores do trabalho

Como é possível observar na Figura 2, após 50 minutos de ensaio cerca de 80% da concentração inicial de tartrazina foram removidos, alcançando os 100% após 100 minutos de ensaio. Esses resultados são satisfatórios, pois Ferreira (2013) alcançou 30% de remoção de tartrazina em 300 minutos utilizando carvão ativado comercial (concentração inicial de 400 mgL⁻¹, 5gL⁻¹ de adsorvente pH=2).

Na Figura 3 são apresentados os ajustes cinéticos para remoção da tartrazina e na Tabela 1 os parâmetros cinéticos obtidos.

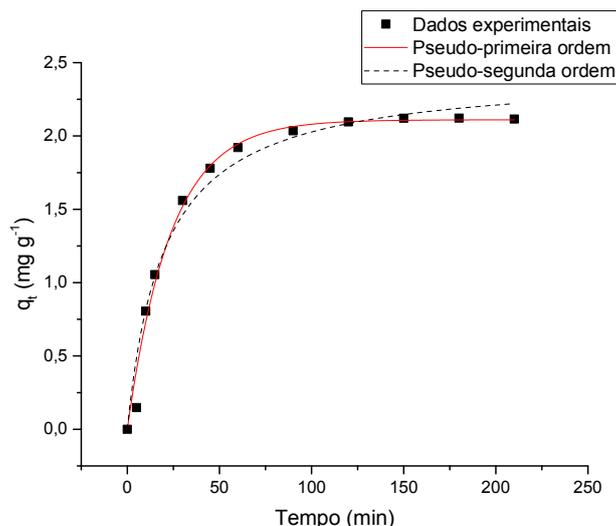


Figura 3: Ajustes cinéticos para remoção de tartrazina. Fonte: Próprios autores

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para remoção de tartrazina. Fonte: Próprio autores

Parâmetros cinéticos	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$q_{e,m}$ (mg g ⁻¹)	2,11045	2,43164
q_e (mg g ⁻¹)	2,2203	2,2203
k	0,04243*	0,02061**
R^2	0,98729	0,97378
X^2	0,00787	0,01623

* $k_1 = \text{min}^{-1}$; ** $k_2 = \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$

Ao analisar a Figura 3 e os dados obtidos para os ajustes cinéticos (Tabela 1) verifica-se que ambos os modelos, tanto de pseudo-primeira ordem quanto de pseudo-segunda ordem, apresentaram resultados satisfatórios. Porém, tendo como base o critério a menor diferença entre o q_e e $q_{e,m}$ (NGAH; ARIFF; HANAFIAH, 2010) assume-se que o modelo que melhor representa os resultados obtidos é o pseudo-primeira ordem, com uma constante de $0,04243 \text{ min}^{-1}$. De acordo com Vijaya et al (2008) esse modelo descreve um processo de equilíbrio reversível entre a fase líquida e a fase sólida e se baseia na diferença entre a capacidade de adsorção de equilíbrio, q_e , e a concentração real da fase sólida, q_t (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018).

Embora a maioria dos estudos apresentem a cinética de pseudo-segunda ordem como a mais utilizada para descrever a adsorção da tartrazina em biocarvão, Dotto, Vieira e Pinto (2012) e Reck et al (2018) ao utilizarem ao utilizarem quitina e sementes de moringa, respectivamente, como biossorbentes verificaram que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou.

Isotermas de Adsorção

Na Figura 4 são apresentados os ajustes dos resultados aos modelos de Langmuir e Freundlich e na Tabela 2 os parâmetros calculados para ambos os modelos.

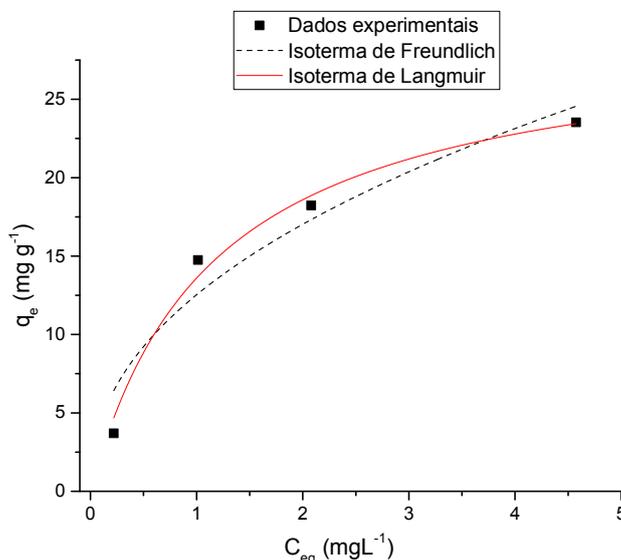


Figura 4: Isotermas de adsorção para remoção de tartrazina.
Fonte: Próprios autores

Tabela 2: Parâmetros das isotermas de adsorção para remoção de tartrazina.
Fonte: Próprios autores

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
R^2	0,98325	0,90164
X^2	1,24161	6,92081
q_m (mg g ⁻¹)	29,40349	-
K_L (mgL ⁻¹)	0,85999	-

Os resultados da Figura 4 e Tabela 2 permitem verificar que o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir. Estes resultados sugerem que houve uma cobertura em monocamadas de moléculas do corante sobre a superfície do carvão produzido a partir do lodo (FOLETTO et al, 2014) e que a adsorção ocorreu em sítios específicos e homogêneos na superfície do biocarvão (BENERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017) e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de corante, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (DOTTO et al, 2011)

Para o modelo de Langmuir, foi encontrada que a máxima capacidade de adsorção na monocamada foi de 29 mg g⁻¹. Esse valor é muito próximo à 29,76 mg g⁻¹ obtido por Viana (2012) que também trabalhou com lodo de estação de tratamento de efluente. O valor de R_L calculado foi de 0,85999 mgL⁻¹ indicando que o processo é favorável ($R_L < 1$) (DOTTO et al, 2011);

CONCLUSÕES

O uso do lodo de estação de tratamento de efluentes como matéria prima para produção de carvão ativado quimicamente com indução de micro-ondas apresentou-se adequado para remoção do corante tartrazina em ensaios realizados em pH = 4,0. Foi possível alcançar elevada eficiência de remoção nas condições estudadas sendo 80% após 50 minutos de ensaio e 100% após 100 minutos. A cinética de adsorção se ajustou ao modelo de pseudo-primeira e o processo foi melhor

representado pelo modelo de Langmuir indicando que a adsorção ocorreu por meio de cobertura de monocamada de moléculas do corante sobre a superfície do carvão produzido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Banerjee, S., Chattopadhyaya, M.C. **Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product.** Arabian Journal of Chemistry, v.10, p.S1629-S1638, 2017.
2. Dotto, G., Vieira, M., Pinto, L. A. A **Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.51, n. 19, p.6862-6868, 2012
3. Ferreira, F.T **Adsorção do corante amarelo tartrazina utilizando carvão ativado e casca de arroz.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/87976>. Acesso em: 10/04/2018
4. Foletto, E. L., Weber, C. T., Collazzo, G. C., Mazutti, M. A., Kuhn, R. C., Dotto, G. L. **Utilização de adsorvente alternativo de baixo custo para remoção do corante tartrazina** Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química . COBEQ. 19 a 22 de outubro de 2014. Florianópolis/SC. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/2074-15968-138704.pdf>. Acesso em: 03/05/2017
5. Gonçalves, J. O., Alves, C. F., Giordani, T., Groth, C. N., Scalco, M. T., Dotto, G. L., Pinto, L. A. A. **Efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina.** Anais do XX Congresso Brasileiro de Eng. Química. Florianópolis, SC, 19 a 22 outubro de 2014. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/efeito-do-ph-na-adsoro-do-corante-amarelo-tartrazina-por-quitosana-e-quitosana-modificada-com-cianoguanidina-17469>. Acesso em: 04/05/2018
6. Ho, Y.S., Wang, C.C.. **Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern.** J. Hazard. Mater. v. 156, p. 398–404. 2008
7. Kong, L., Xiong, Y., Tian, S., Luo, R., He, C., Huang, H. **Preparation and characterization of a hierarchical porous char from sewage sludge with superior adsorption capacity for toluene by a new two-step pore-fabricating process.** Bioresource Technology, v. 146, p. 457-462, 2013.
8. Méndez, G.G.A., Freitas, M.M.A., Siebielec, G., Stuczynski, T., Figueiredo, J.L. **Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges,** Chem. Eng. J. 108, v. 108, n. 1-2, p. 169–177. 2005
9. Qian, L., Wang, S., Xu, D., Guo, Y., Tang, X., Wang, L. **Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review.** Water Research. v. 89, p.118-131, 2016.
10. Sahnoun, S., Boutahala, M. **Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 114, p.1345-1353, 2018
11. Sun, L., Chen, D., Wan, S., Yu, Z., **Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids.** Bioresour. Technol. 198, 300–308, 2015
12. Viana, M.M **Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso.** Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de doutor em Engenharia Química. p. 199, 2013.
13. Wang, X., Zhu, N., Yin, B. **Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment.** Journal of Hazardous Materials, v. 153, n.1–2, p. 22-27, 2008.
14. Xie, T., Reddy, K.R., Wang, C., Yargicoglu, E., Spokas, K. **Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review.** Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. v. 45, n. 9, p. 939–969. 2015
15. Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z. **A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy,** Fuel, v. 87, n. 15–16, p. 3278-3285, 2008.