



II-018 - ESTUDO DA REMOÇÃO DE FOSFATO EM MEIO AQUOSO ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽¹⁾

Professora Adjunta do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (1991).

Christiano Cantarelli Rodrigues

Professor Adjunto do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (1992).

Ivete Vasconcelos Lopes ferreira

Professora Adjunta do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo - São Carlos (2005); Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (1988).

Gisele Costa da Silva

Aluna do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

Juliana Silva Martins

Aluna do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Professor Vital Barbosa, Nº 657, Apartamento 902, Ponta Verde, Maceió - AL, CEP.: 57.035-400. Fone: +55 (82) 3214 1607 - Fax: +55 (82) 3214 1625 - e-mail: swn@ctec.ufal.br

RESUMO

O fósforo está presente em muitos processos produtivos e produtos utilizados pelo homem, cujos exemplos mais comuns são os fertilizantes e os detergentes. De um modo geral, não apresenta riscos direto à saúde humana e ao meio ambiente, porém esse nutriente, juntamente com o nitrogênio, são os grandes responsáveis pela eutrofização acelerada dos corpos d'água, causando graves consequências para o meio ambiente e a saúde pública. Neste sentido, esse trabalho estudou a remoção do fósforo em um dado efluente, através da adsorção do fosfato em carvão ativado, no sentido de preservar a qualidade da água dos corpos receptores de efluentes. Para tanto foi avaliada a influência das variáveis, pH inicial do efluente, concentração do carvão ativado e concentração inicial de fósforo no efluente, sobre a cinética e o equilíbrio da adsorção do sistema em questão. Os resultados dos testes cinéticos e de equilíbrio realizados demonstraram ser o modelo cinético de pseudo-segunda ordem o que melhor representa os dados experimentais, além de se observar uma boa coerência entre os valores previstos pelos modelos de Langmuir e Freundlich e os dados experimentais do equilíbrio. Os resultados obtidos demonstraram também que o pH inicial do efluente, na faixa testada, não influenciou a capacidade de adsorção, diferentemente do tratamento do carvão, da concentração inicial do fosfato e da concentração do carvão.

PALAVRAS-CHAVE: Fosfato, adsorção, carvão ativado.

INTRODUÇÃO

A produção em larga escala de efluentes é uma realidade cada vez mais presente nas sociedades contemporâneas. Estes efluentes, em geral, colocam em riscos à saúde das populações humanas e causam problemas ao meio ambiente, caso o gerenciamento dos mesmos não seja efetuado de forma adequada. O gerenciamento inadequado desses efluentes, geralmente, resulta no seu lançamento, com padrões muitas vezes acima do permitido, em corpos d'água receptores, tais como, lagos, rios e mares, gerando problemas de diversas ordens.

O fósforo está presente em muitos processos produtivos e produtos utilizados pelo homem, cujos exemplos mais comuns são os fertilizantes e os detergentes. De um modo geral, não apresenta riscos direto à saúde humana e ao meio ambiente, porém, esse nutriente juntamente com o nitrogênio são os grandes responsáveis pela eutrofização acelerada dos corpos d'água, causando graves consequências para o meio ambiente e a saúde pública.



A eutrofização manifesta-se por meio do aumento da produtividade biológica do corpo d'água, sendo observada a proliferação, especialmente, de algas, devido à maior disponibilidade de nutrientes.

Chao (2006) faz uma revisão da literatura, na qual apresenta uma listagem de impactos negativos da eutrofização à saúde pública e ao meio ambiente, evidenciados em vários estudos de casos. Dentre eles, citamos:

- Toxicidade das algas: rejeição da água para abastecimento humano e animal;
- Modificações na qualidade e quantidade de peixes de valor comercial;
- Impactos sócio-econômicos: problemas com o abastecimento de águas industriais, por elevação dos custos de tratamento, impelem a migração de indústrias e retraem o desenvolvimento de atividades econômicas, resultando em redução da capacidade de gerar e ampliar empregos;
- Altas concentrações de matéria orgânica, as quais, se tratadas com cloro, podem produzir compostos carcinogênicos;
- Depleção de oxigênio, particularmente durante o outono, nas camadas mais profundas, de lagos e reservatórios de regiões temperadas, que causa a morte de peixes e de invertebrados por anoxia (ausência de oxigênio dissolvido) e também resulta na liberação de gases tóxicos com odores desagradáveis.

Vários pesquisadores ressaltam ser o fósforo o nutriente de maior importância no fenômeno da eutrofização e, portanto o principal foco de estudos para a melhoria da qualidade dos corpos d'água, haja vista ser o mesmo o fator limitante no desencadeamento da proliferação de algas. Isto se justifica, segundo a literatura, uma vez que o fósforo sendo fornecido por fontes identificáveis, naturais ou artificiais (lançamento de efluentes domésticos e industriais, carreamento de fertilizantes em áreas agrícolas, etc), pode ser mais bem controlado que o nitrogênio, o qual pode ser metabolizado pelas algas a partir do ar atmosférico.

Uma breve revisão na literatura (Chao, 2006; Yeoman, 1988; de-Bashan e Bashan, 2004) pode revelar que várias técnicas de tratamento de efluentes têm sido usadas para remoção de fosfatos. Dentre elas, os métodos físico-químicos e biológicos têm sido aplicados com sucesso, em especial, a precipitação química com sais metálicos e cal hidratada e tratamentos biológicos avançados (Yeoman, 1988).

de-Bashan e Bashan (2004) comentam que o principal processo comercialmente usado para remoção de fósforo de efluentes é a precipitação química e, em menor extensão, os métodos biológicos. Embora a precipitação química seja o método mais empregado e que, segundo Nunes (2004), apud Chao (2006), atinja valores de remoção da ordem de 95%, alguns autores citam várias desvantagens associadas a esse método, tais como, custo operacional relativamente elevado, devido aos gastos com produtos químicos e o grande volume de lodo gerado.

A adsorção surge como um método alternativo para a remoção de fósforo por apresentar, em geral, alta eficiência de remoção mesmo para baixas concentrações de poluentes. Bhargava e Sheldarkar (1993), apud Namasivayam e Sangeetha (2004), afirmam ser a adsorção uma das técnicas comparativamente mais útil e econômica para a remoção de fósforo.

Segundo Heumann (1997), a adsorção é definida como sendo um processo de transferência de massa no qual uma ou mais substâncias (adsorvato) presentes em uma corrente gasosa ou líquida é transferida de forma seletiva para a superfície de um sólido poroso (adsorvente). Ainda segundo Heumann (1997), todo material sólido tem alguma capacidade de adsorção. Entretanto, existem poucos sólidos que possuem propriedades adequadas para serem usados como adsorventes em processos industriais de separação ou no tratamento de efluentes.

Rousseau (1987) afirma que por ser a adsorção um fenômeno de superfície, é importante que o sólido adsorvente possua uma grande área superficial por unidade de peso ou volume e cita como faixa típica de área superficial específica, para adsorventes comerciais, valores entre 300 e 1200 m²/g.

Dentre os vários tipos de sólidos adsorventes, o carvão ativado, segundo Noll et al. (1992), é o mais popular e tem sido tradicionalmente usado na remoção de odor, gosto e cor causada pela presença de traços de poluentes em misturas gasosas e líquidas. Esta alta capacidade de adsorção e versatilidade no uso tem expandido sua aplicação para o tratamento de efluentes em geral. Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo geral contribuir para um melhor controle da poluição dos corpos d'água, estudando a remoção de fosfato contido em



um dado efluente, pela adsorção em carvão ativado.

MATERIAIS E MÉTODOS

O carvão ativado utilizado foi o carvão comercial obtido a partir do endocarpo do coco, doado pela Bahiacarbon. Amostras do carvão foram inicialmente trituradas em moinho e separadas por peneiramento, reduzindo sua granulometria para a faixa desejada, ou seja, uma fração com diâmetro de partículas compreendido entre 0,21 e 0,71 mm.

O efluente usado foi obtido a partir da diluição de uma solução padrão de fosfato, preparada a partir do KH_2PO_4 . A determinação da concentração de fósforo nos ensaios foi obtida usando-se o método do ácido ascórbico descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1999).

Para a realização dos testes cinéticos e de equilíbrio o carvão comercial foi inicialmente tratado, cujo tratamento consistiu em manter o carvão em contato com duas diferentes soluções ácidas (2 M) de ácido acético e ácido clorídrico por 24 horas, a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram lavadas, abundantemente, com água destilada até que o pH da água de lavagem fosse neutro e, posteriormente mantidas em estufa a 105 °C, por um período de 24 horas, para eliminar toda a umidade. Nos testes cinéticos da adsorção, amostras de efluente com concentrações de fósforo iguais a 5 mg/L e 10 mg/L foram colocadas em frascos de polietileno e acrescentadas a cada um, uma massa de carvão de modo que a concentração de carvão nos mesmos fossem de 10 e 20 g/L. Os frascos eram mantidos sob agitação por 48 horas e, em intervalos de tempo regulares eram retiradas amostras para determinação da concentração de fósforo no sobrenadante. Nos testes de equilíbrio da adsorção, amostras de efluente com concentração de fósforo igual a 5 mg/L foram mantidas em contato e sob agitação por 48 horas, com diferentes massas de carvão, de modo que sua concentração variasse de 5 a 30 g/L. Nestes testes o pH inicial das amostras foi variado entre 5 e 7 a fim de se avaliar a influência do mesmo na remoção do fosfato. Todos esses testes foram realizados em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar o comportamento cinético da adsorção de um dado sistema adsorvato/adsorvente, existem vários modelos cinéticos disponíveis na literatura. Contudo a complexidade matemática de alguns desses modelos torna a sua aplicação prática muitas vezes inviável. Nesse contexto esse estudo se limitará a avaliar o comportamento cinético da adsorção apenas no que concerne aos modelos de primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A cinética de adsorção pode ser descrita por uma equação de primeira ordem, cuja equação diferencial é dada por (Özacar e Şengil, 2005):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (01)$$

Sua forma integrada, após aplicação das condições de contorno, $q = 0$ para $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$, seguida de linearização, é dada por:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (02)$$

na qual q_t e q_e são as quantidades de adsorvato adsorvidas no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, por unidade de massa do adsorvente (mg/g), e k_1 é a constante cinética de primeira ordem (min^{-1}).

A cinética da adsorção também pode ser descrita por uma equação de pseudo-segunda ordem, cuja equação diferencial é dada por (Özacar e Şengil, 2005):



$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (03)$$

Sua forma integrada, após aplicação das condições de contorno, $q = 0$ para $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$, é dada por:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (04)$$

na qual k_2 é a constante cinética de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

As curvas dos ensaios cinéticos foram avaliadas com o objetivo de se determinar o comportamento cinético do processo nas condições estudadas. Esta avaliação foi feita através do ajuste dos dados experimentais aos modelos de cinética de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordens, cujos resultados mostraram que o modelo cinético de segunda ordem é o que melhor representa o comportamento cinético, para todas as situações avaliadas. As Figuras 1 e 2 e a Tabela 1 ilustram os resultados obtidos, de onde se constata um excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem na sua forma não linear. Os resultados apresentados nestas figuras demonstram que a taxa de adsorção é alta nas primeiras horas de contato, atingindo o equilíbrio num tempo de contato inferior a 8 horas. Observa-se ainda nestas figuras um comportamento cinético muito similar entre os testes realizados com carvão ativado tratado tanto com o ácido acético quanto o clorídrico, havendo, entretanto, uma supremacia para o caso do carvão tratado com o ácido clorídrico para todos os testes realizados. Essa diferença de comportamento entre as amostras de carvão se deve, provavelmente, às diferentes características químicas desenvolvidas nas amostras após o tratamento com os ácidos.

A constatação do melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para representar a adsorção do fósforo sobre diferentes adsorventes também foi observada em outros estudos da literatura, como por exemplos os estudos de Özakar (2003, 2006), Karaca et al. (2004) e Golder et al. (2006). Observação semelhante também foi obtida por Namasivayam e Sangeetha (2004) os quais estudaram a remoção de fosfato em carvão ativado. O comportamento de cinética de pseudo-segunda ordem apresentado pelos dados experimentais, indica que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção do fosfato sobre o carvão ativado é provavelmente a interação química que ocorre entre o mesmo e os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.

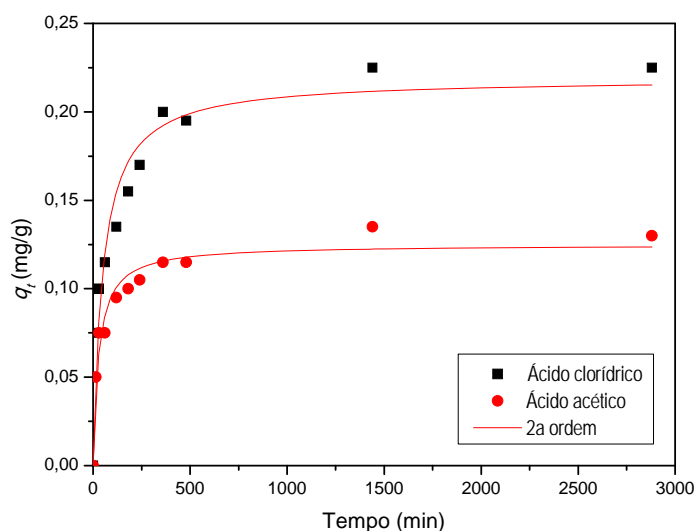


Figura 1 - Cinéticas experimentais e ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem da adsorção do fosfato em carvão ativado tratado com soluções ácidas (2 M): $C_{\text{carvão}} = 20 \text{ g/L}$; $C_{\text{fósforo}} = 5 \text{ mg/L}$.

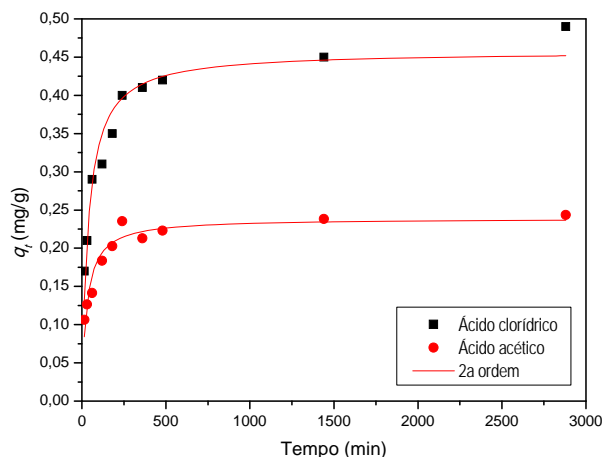


Figura 2 - Cinéticas experimentais e ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem da adsorção do fosfato em carvão ativado tratado com soluções ácidas (2 M): $C_{\text{carvão}} = 10 \text{ g/L}$; $C_{\text{fósforo}} = 10 \text{ mg/L}$.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem

Tratamento	$C_{\text{carvão}}$ (g/L)	$C_{\text{fósforo}}$ (mg/L)	q_e (mg/g)	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Erro padrão (mg/g)
Ácido clorídrico	20	5	$0,219 \pm 0,009$	$0,092 \pm 0,021$	0,015
Ácido acético			$0,125 \pm 0,004$	$0,279 \pm 0,060$	0,008
Ácido clorídrico	10	10	$0,458 \pm 0,014$	$0,059 \pm 0,011$	0,026
Ácido acético			$0,239 \pm 0,008$	$0,152 \pm 0,031$	0,015

A influência da concentração do carvão ativado e do pH inicial do efluente sobre a remoção do fósforo também foram avaliadas e pode ser observada na Figura 3. Em todos os casos verifica-se que uma maior concentração ou dose de carvão ativado favorece a remoção de fósforo, devido à maior disponibilidade de área superficial total das partículas do adsorvente. É também possível verificar nesta figura que não há influência significativa do pH para a faixa testada. Essa constatação também foi observada por Namasivayam e Sangeetha (2004), onde em seus estudos eles mostraram que a adsorção do fosfato é máxima e não apresenta variação significativa na faixa de pH entre 3 e 10, em virtude da forma predominante em que o fosfato se apresenta nessa faixa de pH.

A concentração inicial do fosfato também foi objeto de estudo. A influência desta variável sobre a cinética está exemplificada na Figura 4, de onde é possível verificar que a quantidade de fosfato adsorvida por unidade de adsorvente aumentou com o aumento da sua concentração no efluente. Observa-se que essa capacidade de adsorção foi 75% superior para a maior concentração de fosfato, mostrando que a concentração inicial é uma forte força motriz para superar a resistência à transferência de massa entre as fases sólida e líquida.

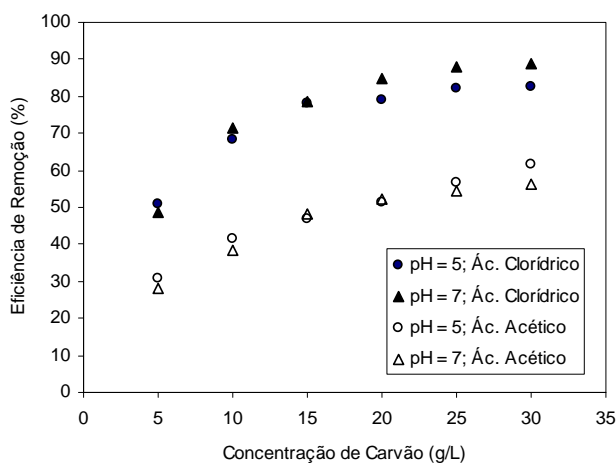


Figura 3 - Influência da concentração do carvão ativado e do pH inicial do efluente sobre a remoção do fosfato por adsorção em carvão ativado tratado com soluções ácidas (2 M): $C_{\text{fósforo}} = 5 \text{ mg/L}$

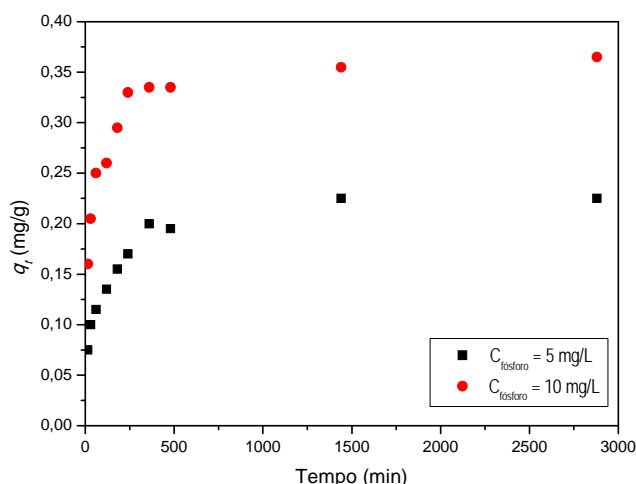


Figura 4 – Influência da concentração inicial do fósforo sobre a cinética da adsorção em carvão ativado tratado com solução de ácido clorídrico 2 M: $C_{\text{carvão}} = 20 \text{ g/L}$.

A adsorção de uma dada substância na superfície de um sólido adsorvente em um sistema específico conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta substância entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. A maneira mais comum de apresentar esta distribuição é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente em função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, a uma temperatura constante, conhecida como isoterma de adsorção (Slejko, 1985).

Para investigar o comportamento do equilíbrio da adsorção de um dado sistema adsorvato/adsorvente, existem vários modelos de isotermas disponíveis na literatura. Dentre eles destacam-se os modelos de Langmuir e Freundlich (Cooney, 1999), os quais estão representados pelas Equações 05 e 06, respectivamente, e serão objetos de análise nesse trabalho. Esses modelos, em geral, apresentam alguma base teórica, mas quando aplicados na sua maioria, são ajustados de forma empírica a partir de dados experimentais para cada sistema em particular.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (05)$$

na qual, b é a constante de Langmuir, q_m é a capacidade de adsorção da monocamada e C_e é a concentração do adsorvato na fase fluida após atingido o equilíbrio.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (06)$$

na qual, K_F é a constante de Freundlich e n o expoente de Freundlich.

Os dados de equilíbrio obtidos nos testes experimentais foram ajustados aos modelos acima mencionados, cujos resultados estão apresentados de forma exemplificativa na Tabela 2 e Figura 5. Estes resultados mostram que existe uma boa coerência entre os valores previstos pelos modelos e os valores experimentais, confirmando assim a validade de ambos os modelos para representar o comportamento do equilíbrio para o sistema adsorvato/adsorvente estudado, nas condições testadas.

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de fósforo sobre carvão ativado tratado com solução de ácido clorídrico 2 M: pH = 7,0 e $C_{\text{fósforo}} = 5 \text{ mg/L}$

Langmuir			Freundlich		
q_m (mg/g)	b (L/mg)	Erro padrão (mg/g)	K_F ($\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$)	n (-)	Erro padrão (mg/g)
$1,00 \pm 0,13$	$0,34 \pm 0,06$	0,01	$0,25 \pm 0,01$	$1,41 \pm 0,10$	0,02

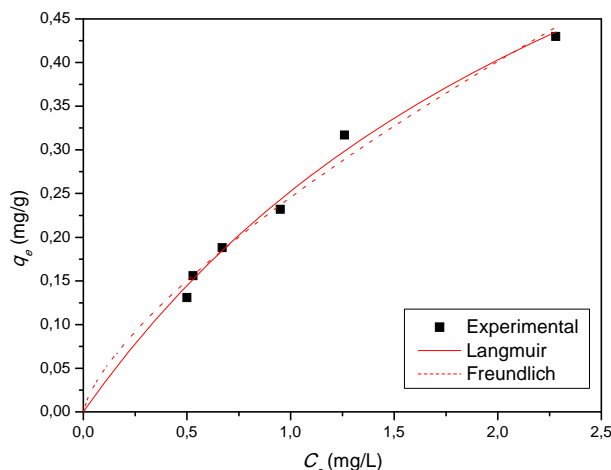


Figura 5 - Isoterma de equilíbrio experimental e ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich da adsorção do fosfato em carvão ativado tratado com solução de ácido clorídrico 2 M: $\text{pH}_{\text{inicial}}$ do efluente = 7,0; $C_{\text{fósforo}} = 5 \text{ mg/L}$.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível obter as seguintes conclusões sobre a adsorção do fósforo em carvão ativado:

- o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar os dados cinéticos experimentais, indicando que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção do fosfato sobre o carvão ativado é, provavelmente, a interação química que ocorre entre o mesmo e os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado;
- os modelos de Langmuir e Freundlich representam de forma satisfatória os dados de equilíbrio experimentais, confirmando assim a validade de ambos para representar o comportamento do equilíbrio para o sistema em questão, nas condições testadas;
- os testes realizados com o carvão ativado tratado com a solução de ácido clorídrico foram mais eficientes em termos de remoção de fosfato que aqueles cujo carvão ativado foi tratado com solução de ácido acético, motivando uma maior investigação desta constatação através de análises texturais e química dos carvões tratados;
- a faixa de pH avaliada não alterou de forma significativa a adsorção do fosfato pelos carvões ativados usados;
- o aumento da concentração inicial do fosfato e da concentração de carvão ativado influenciaram de forma positiva a remoção do fosfato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. de-BASHAN, L.E.; BASHAN, Y.. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). **Water Research**, v. 38, p. 4222-4246, 2004
2. CHAO, I.R.S.. Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água. **Dissertação de Mestrado**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP, São Paulo, 147 p., 2006.
3. COONEY, D.O.. **Adsorption design for waste water treatment**. Boca Raton: Lewis Publishers, 190 p., 1999.
4. GOLDER, A.K.; SAMANTA, A.N.; RAY, S.. Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v.52, p.102-109, 2006.
5. HEUMANN, W.L.. **Industrial Air Pollution Control Systems**, McGraw-Hill, 620 p., 1997.
6. KARACA, S.; GÜRSER, A.; EJDER, M.; AÇIKYILDIZ, M.. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.277, p.257-263, 2004.
7. NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D.. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate



- onto ZnCl_2 activated coir pith carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.280, p.359-365, 2004.
8. NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W.. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers Inc., 347 p., 1992.
 9. ÖZACAR, M.. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. **Adsorption**, v.9, p.125-132, 2003.
 10. ÖZACAR, M.. Contact time optimization of two-stage batch adsorber design using second-order kinetic model for the adsorption of phosphate onto alunite. **Journal of Hazardous Materials**, B137, p.218-225, 2006.
 11. ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I.A.. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. **Process Biochemistry**, v.40, p.565-572, 2005.
 12. ROUSSEAU, R.W.. Handbook of Separation Process Technology, John Wilwy & Sons, 1010 p., 1987.
 13. SLEJKO, F.L.. **Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application**. New York: Marcel Dekker Inc, 223 p., 1985.
 14. YEOMAN, S.; STEPHENSON, T.; LESTER, J.N.; PERRY, R.. The removal of phosphorus during waste-water treatment - a review. **Environmental Pollution**, V. 49, n. 3, p. 183-233, 1988.
 15. **STARDANDS METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER**, 20^a Edition., ISBN 0-87553-235-7, American Public Health Association, 1999.