

### **III-432 - LODO DE ESGOTO PIROLISADO COMO ADSORVENTE DE CORANTE CATIÔNICO**

**Luciane Lemos do Prado<sup>(1)</sup>**

Tecnóloga em Química Ambiental pela Universidade Federal Tecnológica do Paraná (UTFPR). Mestre em Ciências do Solo pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Coordenadora do LABEAM – Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsari Netto do Departamento de Hidráulica e Saneamento do Setor de Tecnologia da UFPR.

**Edson Costa Junior<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Paraná. Bolsista de iniciação científica (IC).

**Bruna Marques dos Santos<sup>(3)</sup>**

Bolsista de iniciação científica (IC) e graduanda em Engenharia de Produção na Universidade Federal do Paraná (UFPR).

**Maria Cristina Borba Braga<sup>(4)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Mestre em Bioquímica pela Universidade Federal do Paraná. Doutora em Environmental Technology pelo Imperial College of Science, Technology and Medicine da Universidade de Londres. Professora do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Evaristo F. F. da Costa, 350 – Centro Politécnico – Jardim das Américas - Curitiba - PR - CEP: 82.590-300 - Brasil - Tel: (41) 3361-3143 - e-mail: [lucianeprado@ufpr.br](mailto:lucianeprado@ufpr.br)

#### **RESUMO**

O uso do lodo de esgoto pirolisado, denominado biocarvão, pode ser uma alternativa de uso para fins agronômicos, industrial ou como adsorvente. Essa prática está associada ao conceito de economia circular e ciclagem de nutrientes. Entretanto, utilizar o lodo de esgoto como adsorvente requer tratamento para evitar riscos e garantir a sanidade ambiental, principalmente com relação aos patógenos. Uma das alternativas para o tratamento do lodo de esgoto é a pirólise, que confere ao biocarvão propriedades como área de superfície específica e, em baixas temperaturas, mantém grupos orgânicos funcionais o que contribui para aumentar a capacidade da troca catiônica. As indústrias têxteis, couro e papel são as principais geradoras de efluentes contendo corantes. Desta forma, avaliar a adsorção do corante azul de metileno pelo biocarvão pode ser uma alternativa de tratamento de efluentes contendo corantes. Com isso, a aplicação do biocarvão como adsorvente requer ensaios e ajustes aos modelos de isoterma de adsorção. Para avaliar a capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno, foi ajustada a isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção ( $Q_{sat}$ ) foi de 80 mg de azul de metileno/g de biocarvão. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,9930. Para a concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno, a eficiência de remoção foi de 97,6 %. Para as amostras de biocarvão com tratamento ácido, os percentuais de redução ficaram abaixo dos obtidos com o biocarvão sem tratamento. Embora os tratamentos ácidos apresentem aumento significativo na área de superfície específica, em até 220 %, a adsorção do corante azul de metileno foi mais eficiente no biocarvão sem tratamento e com pH mais elevado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Azul de metileno, Adsorção, Langmuir, Biocarvão.

#### **INTRODUÇÃO**

Entre os subprodutos gerados nas estações de tratamento de esgoto, o lodo é o que apresenta problemas com relação à desinfecção, inertização e disposição final. No Brasil, estima-se uma produção de lodo de esgoto de 250.000 t/ano. Segundo o relatório do Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento cerca de 74% do esgoto gerado no país é coletado, do quais apenas 42,7% são tratados (Brasil, 2015). De acordo com Possetti (2017), do total produzido, apenas 14% do lodo são reaproveitados, 37% são conduzidos para aterros sanitários e cerca de 3% são aplicados na agricultura.

Entretanto, para aumentar a possibilidade de aproveitamento do lodo é preciso investimento relativos aos custos operacionais, de tratamento, transporte e destinação final dos lodos gerados nas estações de tratamento de esgoto (Pedroza, 2010). Além das alternativas convencionalmente utilizadas, os processos térmicos para

obtenção de ganhos energéticos e produção de bioprodutos são possibilidade a serem consideradas. Entre os processos térmicos, os mais representativos são a combustão e a pirólise (Rosa, 2013; Fytli e Zabaniotou, 2008).

Estudos sobre o processo de pirólise do lodo de esgoto para obtenção de biocarvão têm apresentado vantagens como: (i) decomposição térmica dos compostos orgânicos; (ii) redução de volume na ordem de 90%, (iii) geração de material inerte; (iv) baixa formação de produtos tóxicos pelo processo em baixas temperaturas e atmosfera redutora; (v) formação de sub-produtos gás, carvão e óleo, com potencial aproveitamento como combustíveis, (vi) poder calorífico dos gases gerados no processo e (vii) propriedades adsorventes com capacidade de troca de íons (CTC e CTA), além da ciclagem de nutrientes (Li et al., 2011; Rosa, 2013).

O uso do lodo de esgoto pirolisado como adsorvente pode ser uma alternativa na adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos do solo e da água, principalmente quando o biocarvão apresenta, na sua estrutura, grupos carboxil, radicais hidroxilas e grupos fenólicos (Uchimiya et al., 2011).

Utilizar o corante azul de metileno como adsorvato ajuda a compreender os mecanismos de adsorção nos processos de remoção/redução de corantes catiônicos. Os corantes, por sua vez, são utilizados para conferir cor nos produtos finais provenientes das indústrias têxtil, couro e papel. O uso de corantes sintéticos reflete na geração de efluentes industriais (Cardoso et al., 2012). Quando descartado nos corpos hídricos, os corantes afetam diretamente a vida aquática diminuindo ou até impedindo a atividade fotossintética. Efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos em animais e humanos também podem ser observados dependendo da complexidade da molécula (Ortiz-Monsalve, 2015).

A remoção dos corantes dos efluentes pode ser realizado por meio de tratamentos físico-químicos. Uma das alternativas é o processo de adsorção. Neste caso o íon de interesse (adsorvato) se liga na superfície do adsorvente por forças físico-químicas (força de Van der Waals e interações eletroquímicas). Industrialmente o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, uma vez que este apresente elevada área de superfície específica e alta capacidade de adsorção. No entanto seu uso é limitado para corantes catiônicos, pois a sua superfície química é positiva e apresenta elevado custo para sua regeneração (Piccin, 2013).

Os ensaios de adsorção são avaliados com base nos ajustes dos modelos de adsorção. O modelo de Langmuir, um dos mais utilizados, representa a melhor interação do adsorbato com o adsorvente. Este modelo considera que a adsorção ocorre em monocamadas e, portanto, necessita de energia uniforme. O modelo também descreve que o processo de adsorção admite uma capacidade máxima de adsorção (Liu, 2007; Jin, 2017).

Sendo assim, é necessário avaliar o processo de adsorção relacionados aos biossólidos e biocarvões utilizando técnicas analíticas que melhor caracterizem os materiais. Os objetivos do presente trabalho foram: (i) avaliar a existência de modificação das características físicas e químicas do lodo de esgoto pirolisado, após os tratamentos com soluções ácidas, com relação à área de superfície específica e tamanho médio dos poros e (ii) avaliar a capacidade de adsorção do corante catiônico azul de metileno.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Amostragem**

A amostra de lodo de esgoto, utilizada nos experimentos, foram coletadas em uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), localizada no município de Curitiba-PR, com as coordenadas geográficas 25°30'57"S e 49°12'2"W. O lodo era proveniente de reatores aeróbios e coletado após a unidade de desagregamento.

### **Preparo do Biocarvão**

O lodo "*in natura*" foi seco a 70 °C e, posteriormente, pirolisado a 450°C, por duas horas. A rampa de aquecimento foi de 15 °C/min por 30 min, tendo permanecido a 450 °C por mais 1h e 30 min. Após pirólise a amostra foi desagregada e homogeneizada.

### **Ativação do Lodo de Esgoto Pirolisado**

Foram pesados 10g de lodo de esgoto pirolisado (LEP) e adicionados 50 mL de solução ácida nas seguintes condições: (i)  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e (ii)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  na proporção 2:1 ambos na concentração de 5 mol  $\text{L}^{-1}$ . As amostras foram mantidas sob agitação, em agitador orbital (Novatecnica, N715), por 3 horas, a 25 °C. Subsequentemente, foram filtradas, lavadas com água pura e secas em estufa a 110 °C. Além dos tratamentos, foi avaliado o LEP sem tratamento.

### **Isoterma de adsorção**

Para o ajuste da isoterma de Langmuir foram preparadas soluções do corante de azul de metileno (AM) nas concentrações de 5, 10, 25, 50, 100, 125, 175, 200, 225, 275, 300, 400, 500 e 900 mg  $\text{L}^{-1}$ . Foram pesados 0,5g de LEP e adicionados 50 mL de solução de azul de metileno nas concentrações supracitadas. As amostras foram mantidas sob agitação, em agitador orbital (Novatecnica, N715), de 50 rpm por 6h, a 25 °C. Após o tempo de contato as amostras foram centrifugadas e filtradas. Os resultados das concentrações remanescentes foram avaliados pelas absorbâncias analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (Kasuki, N6000) no comprimento de onda de 651 nm. As concentrações foram obtidas pela equação da reta da curva de calibração. O ajuste da isoterma de adsorção foi feito no software Origin® 8.0.

### **Curva de calibração do corante azul de metileno**

A curva de calibração foi feita com padrões de azul de metileno de concentrações de 0, 5, 10, 15 e 20 mg  $\text{L}^{-1}$ . A leitura dos padrões foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis (Kasuki, N6000) no comprimento de onda de 651 nm. A curva foi calculada no excel e apresentou  $R^2$  de 0,9934 e equação da reta  $y = 0,1001x + 0,0588$ .

### **Ensaio de adsorção do corante azul de metileno**

Para avaliar a adsorção do corante, foi utilizada solução de azul de metileno nas concentrações de 50, 200, 500 e 900 mg  $\text{L}^{-1}$ . Foram pesados 0,5 g de LEP, para cada tratamento proposto e, adicionados 50 mL de solução de azul de metileno na concentração inicial. As amostras foram mantidas a 25 °C, sob agitação de 50 rpm por 6h. Após este período, foram filtradas e a solução analisada em espectrofotômetro UV-Vis (Kasuki, N6000) no comprimento de onda de 651 nm.

### **Determinação do pH e do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )**

O pH foi determinado pelo método potenciométrico (APHA *et al*, 2012). A amostra de LEP foi colocada na proporção de 1:2,5 v/v em água e homogeneizados e, após 1 hora de repouso o pH foi medido (EMBRAPA, 1997).

O ponto de carga zero foi determinado pelo método descrito por Regalbutto e Robles (2004). Foram preparadas 12 soluções aquosas de NaCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  com pH de 1 a 12, com variação de uma unidade para cada solução. O pH das soluções foi ajustado com NaOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Foram adicionados 0,200 g de lodo de esgoto pirolisado em 20 mL da solução de NaCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  para cada valor de pH. As amostras ficaram sob agitação de 100 rpm a 25 °C por 24 horas. Após tempo de equilíbrio foram medidos novamente os valores de pH.

### **Análise da Área de Superfície Específica e Isoterma de Adsorção**

Os ensaios para a determinação da área de superfície específica, pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) e das isotermas de adsorção pelo método BJH (Barrett, Joyner e Hallena). As amostras foram submetidas ao nitrogênio gasoso por 4 horas a 120 °C sob vácuo. Foi utilizado equipamento NOVA 2000e – Surface Area & Pore Size Analyzer (NOVA 2000e – Surface Area & Pore Size Analyzer).

## **RESULTADOS**

Os dados apresentados na tabela 1 apontam aumento da área superficial (AS) com a ativação do LEP para os tratamentos ácidos (i) e (ii). No tratamento (i) pode ser observado um aumento significativo da área

superficial, de 220%, em relação ao LEP sem tratamento. Para a condição (ii) foi observado aumento de, aproximadamente,

160% na área superficial. Com relação ao volume total de poros o mesmo incremento foi observado para os tratamentos (i) e (ii). O tamanho médio dos poros apresentou redução do tamanho de 41,84 Å para 29,36 Å (condição ii). Para todas as condições, com e sem tratamento, foi possível classificar o biocarvão, de acordo com o diâmetro médio dos poros, como mesoporosos, com diâmetro de poro que varia entre 20-500 Å (Gregg e Sing, 1982).

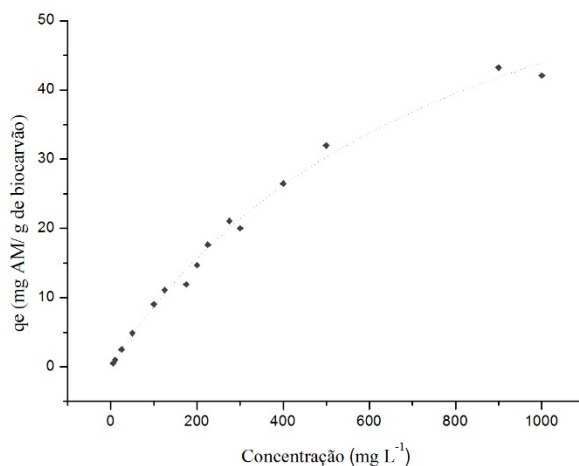
**Tabela 1 – Área superficial do lodo de esgoto pirolisado antes e após tratamento**

	Area de Superfície (BET)	Volume total dos poros (BJH)	Tamanho médio dos poros (BJH)	Area de Superfície (BJH)	Volume total dos poros (BJH)	Tamanho médio dos poros (BJH)
	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	cc g <sup>-1</sup>	Å	Dessorção		
	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	cc g <sup>-1</sup>	Å	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	cc g <sup>-1</sup>	Å
LEP <sup>(*)</sup>	30,38	0,064	41,84	14,31	0,051	20,02
LEP <sup>(i)</sup>	97,45	0,143	29,36	63,24	0,168	19,82
LEP <sup>(ii)</sup>	79,98	0,125	31,29	53,54	0,102	20,10

Tabela 1 – <sup>(\*)</sup>LEP – lodo de esgoto pirolisado sem tratamento (i) LEP tratado com (HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>); (ii) LEP tratado com (HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

A isoterma de adsorção foi realizada para a condição do LEP sem tratamento e a capacidade de adsorção ajustada para o modelo de Langmuir. Na figura 1 está representada a isoterma de adsorção para o corante azul de metileno. A capacidade máxima de adsorção (Q<sub>sat.</sub>) foi de 80 mg de AM/g de LEP e coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,9930.

**Figura 1 – Ajuste da isoterma de Langmuir para adsorção do corante azul de metileno**



Processos de ativação do biocarvão, com soluções ácidas ou básicas, vêm sendo aplicados para obtenção do aumento da capacidade de adsorção quando se trata do aumento da área superficial (Kagan, 2016; Gunes, 2017). No entanto, quando analisamos as amostras de azul de metileno nas para as concentrações 50, 200, 500 e 900 mg L<sup>-1</sup> do corante AM, o aumento da área de superfície específica não influenciou significativamente. Na tabela 2 estão apresentados os valores de AM remanescentes em solução após os ensaios de adsorção.

**Tabela 2 – Concentrações do corante azul de metileno antes e após adsorção**

Concentração inicial de AM					Concentração final de AM				q <sub>e</sub> – concentração de equilíbrio do AM no adsorvente			
	mg L <sup>-1</sup>				mg L <sup>-1</sup>				mg g <sup>-1</sup>			
LEP <sup>(*)</sup>	50	200	500	900	1,2	53,0	178,5	463,7	4,9	14,7	32,0	43,2
LEP <sup>(i)</sup>	50	200	500	900	11,8	70,2	334,9	650,3	3,8	12,9	16,5	24,9
LEP <sup>(ii)</sup>	50	200	500	900	12,8	82,1	299,3	695,7	3,7	11,7	20,0	20,4

Tabela 2 – <sup>(\*)</sup>LEP – lodo de esgoto pirolisado sem tratamento (i) LEP tratado com (HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>); (ii) LEP tratado com (HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Na figura 2 observamos a redução do corante AM após os ensaios de adsorção utilizando o LEP sem tratamento. Foi observado percentual de redução do AM de 97,6 %; 73,5 %; 64,3 % e 48,5 % para as concentrações iniciais de 50, 200, 500 e 900 mg L<sup>-1</sup> de AM, respectivamente.

**Figura 2 – Concentrações do corante azul de metileno após adsorção**

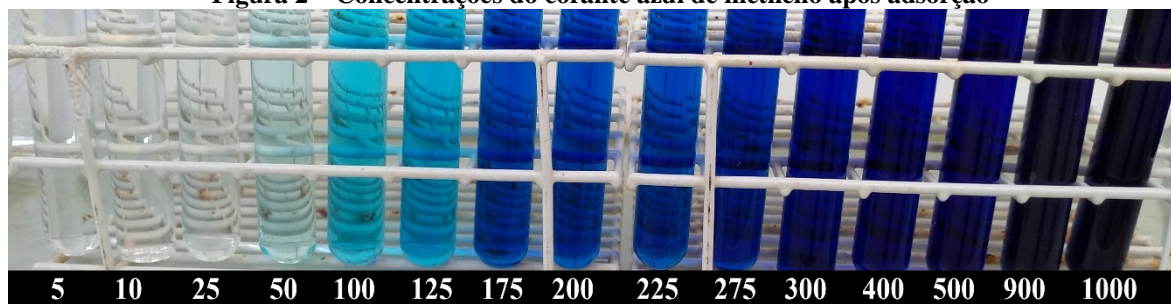


Figura 2 – Valores das concentrações, em mg L<sup>-1</sup>, utilizadas para o ajuste da isoterma de Langmuir. As colorações observadas são após o ensaio de adsorção.

Salleh e colaboradores (2011) observaram que a adsorção do azul de metileno está relacionada aos valores de pH ajustados entre 2,5 e 10,5. Estes autores observaram um incremento na área de superfície específica quando o biocarvão é tratado com HCl. No entanto, eles observaram que o aumento na capacidade de adsorção do azul de metileno ocorre em pH mais elevado. Esta justificativa está relacionada às cargas superficiais que o biocarvão apresenta quando o pH é menor que o pHP<sub>CZ</sub>. Isto ocorre com o LEP sem tratamento que apresenta pH e pHP<sub>CZ</sub> de 5,9 e 6,0 respectivamente. Após os tratamentos ácidos, é esperado que a superfície do biocarvão apresente mais cargas positivas que negativas na sua superfície.

Os tratamentos adotados (i) e (ii) apresentaram redução nas concentrações do corante azul de metileno (AM) de 76,4 e 74,5 %, respectivamente, para a concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup> de AM. Chen e colaboradores (1974) relacionaram a adsorção do azul de metileno com os processos de trocas catiônicas que ocorrem nas argilas, sendo que a cinética de adsorção é irreversível e pode auxiliar na compreensão das trocas iônicas.

## CONCLUSÕES

A ativação do lodo de esgoto pirolisado resultou em aumento da área de superfície específica e volume total de poros de 30,38 para 97,45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,064 para 0,143 cc g<sup>-1</sup> respectivamente. Os incrementos sugerem uma melhoria nos processos de cinética de adsorção. De qualquer forma é preciso realizar estudos direcionados aos interesses de uso e finalidade.

As amostras ativadas com tratamento ácidos apresentaram, em média, 76 % de eficiência na adsorção do azul de metileno para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. Entretanto, é preciso avaliar a capacidade máxima de adsorção nas condições em que o biocarvão passou por tratamento ácido, considerando que o pH influencia no processo de adsorção.



A amostra de LEP sem tratamento foi a que apresentou maior percentual de redução da concentração do corante azul de metileno. Na amostra de concentração 50 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno, 97,6 % ficou adsorvido no biocarvão.

## AGRADECIMENTOS

Aos laboratórios LABEAM e LABCATPROBIO (Palotina). Ao Cnpq pelo apoio financeiro. À SANEPAR por conceder as amostras de lodo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL - Ministério das Cidades. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS): diagnóstico dos serviços de água e esgotos referente ao ano de 2015. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2015>>. (Jan. 02, 2018)
2. CARDOSO N.F.; LIMA, E.C.; ROYER, B.M.; BACH, V.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.; CALVETE, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, *Journal of Hazardous Materials*, v. 241, p. 146-153, 2012.
3. CHEN, T.J.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H.C.; ZANDONADI, A.R.; CALIL, S.F.; CAMPOS, L.V. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. *Cerâmica XX* (79), 305-326, 1974.
4. EMBRAPA - Manual de métodos de análise de solo. Paulo César Teixeira, Guilherme Kangussu Donagemma, Ademir Fontana, Wenceslau Geraldes Teixeira, editores técnicos. – 3. ed. rev. e ampl., Brasília, DF, 2017.
5. FYTILI, D. & ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), 116-140, 2008.
6. GREGG, S. J. and SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press; London, p 41, 1982.
7. GUNES A.; SAHIN O.; TASKIN M. B.; KAYA E. C.; ATAKOL O.; EMIR E. & INAL A. Effect of acid modification of biochar on nutrient availability and maize growth in a calcareous soil. *Soil Use and Management*, 33, 447–456, September 2017.
8. KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. *Journal of Environmental Management* 166, 116-123, 2016.
9. LI, W. H., YUE, Q. Y., GAO, B. Y., WANG, X. J., QI, Y. F., ZHAO, Y. Q., & LI, Y. J. Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination*, 278(1), 179-185, 2011.
10. ORTIZ-MONSALVE, S. Estudos de descoloração de corantes para couro pelo isolado nativo *trametes villosa* SC10. Dissertação de Mestrado no programa de pós-graduação de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2015.
11. PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUZA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento do lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato. Novo Hamburgo*, v. 11, n16, p. 89-XX, 2010.
12. PICCIN, J.S. Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes. Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS, 175p., Porto Alegre, 2013.
13. POSSETTI, G. R. C. Plano de Gestão em uma Companhia de Saneamento - Fenasan 2017. São Paulo/SP, 2017.
14. ROSA, A. P. Aproveitamento de biogás e lodo excedente de reatores UASB como fonte de energia renovável em estações de tratamento de esgoto. 172 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
15. SALLEH M. A. M.; MAHMOUD D. K.; KARIM W. A. W. A.; IDRIS A. e ABIDIN A. Z. Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 181–182 (2012) 449–457, 2011.
16. UCHIMIYA, M., KLASSON, K.T., WARTELLE, L.H., LIMA, I.M., 2011b. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere* 82, 1431–1437.