

REAPROVEITAMENTO DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO COMO ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO PARA REMOÇÃO DE CORANTE

Izadora Consalter Pereira¹ (iza.consalter@hotmail.com), Mariana Giacomoni² (mari-giacomoni@hotmail.com), Fernanda Batista de Souza³ (fernandasouza@utfpr.edu.br)

1 UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ – CAMPUS CURITIBA
2,3 UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ – CAMPUS FRANCISCO
BELTRÃO

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos é uma preocupação da sociedade cada vez mais atenta com questões de escassez dos recursos disponíveis e sensibilizada sobre a importância da proteção ao ambiente. Dentro deste contexto, a remoção de corantes recebe destaque, pois na indústria têxtil há geração de grande volume de efluentes. Com isto, um processo que vem destacando-se no tratamento destes efluentes é a adsorção. Entretanto, devido ao alto custo de adsorventes convencionais este trabalho teve como objetivo utilizar o lodo de esgoto como adsorvente, com o intuito que o mesmo apresente eficiência na remoção de corante Vermelho Remazol RR. O lodo foi tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4 0,2 M e líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato 0,006 M. Com base no planejamento experimental, verificou-se que a melhor condição para remoção do corante ocorreu quando o adsorvente foi tratado quimicamente com H_2SO_4 e solução de corante a pH 2. Os adsorventes foram caracterizados por MEV, Método de Boehm e série de sólidos. Com relação aos estudos cinéticos, verificou-se que o modelo melhor ajustado aos dados foi o de pseudo-segunda ordem e os estudos de equilíbrio indicaram que o modelo de isotermas de Langmuir descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais. Conclui-se que é possível utilizar o lodo de esgoto como adsorvente de baixo custo para remoção de corante.

Palavras-chave: Lodo de esgoto, Adsorção, Isotermas de adsorção.

REUSE OF SANITARY SEWAGE SLUDGE AS A LOW COST ADSORBENT FOR DYE REMOVAL

ABSTRACT

The contamination of water resources is a concern of a society increasingly attentive to the scarcity of natural resources and sensitized about the importance of environmental protection. Within this context, industrial dye removal is highlighted, because in the textile industry there is a massive generation of effluents. Adsorption processes have been presenting outstanding results in the treatment of these effluents. However, due to the high cost of conventional adsorbents, the objective of this work was to use sewage sludge as an adsorbent in the removal of the dye Red Remazol RR. The sludge was thermally and chemically treated with 0,2 M H_2SO_4 and 0,006 M 3-(1-methyl-3-imidazolium) propanesulfonate ionic liquid. Based on the experimental plan, it was observed that the best condition to remove Red Remazol RR occurred when the adsorbent was chemically treated with H_2SO_4 and the pH of the dye solution was pH 2. The adsorbents were characterized using MEV, Boehm Method and solids series. Regarding the kinetic studies, it was verified that the model that best fitted the data was pseudo-second order and the equilibrium studies indicated that the Langmuir isotherm model better described the behavior of the experimental data. Thus, it is possible to conclude that the use sewage sludge as a low cost adsorbent for dye removal is viable.

Keywords: Sewage sludge, Adsorption, Adsorption isotherms.

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm se tornado mais frequentes e críticos, principalmente devido à expansão das atividades industriais aliado ao crescimento populacional. Como problemas relacionados citam-se a contaminação dos sistemas hídricos e o aumento da geração de resíduos sólidos como lodo de esgoto sanitário. Neste contexto, as indústrias têxteis recebem destaque, pois consomem grandes volumes de água e produtos químicos e dentre o descarte de efluentes, encontram-se os corantes que são moléculas formadas por complexas estruturas químicas, sendo possível fonte de interferência em processos biológicos (GUPTA; SUHAS, 2009).

Sendo assim, a busca por alternativas economicamente viáveis aliadas a um resíduo que proporcione sua reciclagem, somada às imposições das legislações as quais exigem tratamentos eficientes, têm motivado o desenvolvimento de novas tecnologias. A adsorção apresenta-se como método alternativo no tratamento de efluentes contendo corantes, pois é um processo amplamente utilizado na remoção de poluentes dificilmente biodegradáveis (LEDAKOWICS et al., 2001). Com isso, apresenta-se como uma técnica promissora em comparação com outros métodos de remoção, pois a utilização de adsorventes alternativos alia baixo custo e elevada eficiência na remoção, além de permitir que o mesmo seja recuperado sem sofrer alteração na sua identidade e possibilitar que o adsorvente seja reutilizado no processo (JAIN et al., 2003).

Uma opção que apresenta o uso de adsorvente de baixo custo é a utilização de lodo de esgoto sanitário proveniente de estações de tratamento de efluentes. O potencial de valorização desse resíduo se dá em virtude do aumento considerável da geração de lodo devido à construção de novas estações de tratamento e ao aumento do número de conexões (domésticas, comerciais e industriais) na rede de esgoto, e, por consequência, aumento do volume de esgoto gerado, levando a possíveis alternativas de disposição e utilização deste lodo (SMITH et al., 2009). Tendo em vista que estes resíduos são vistos atualmente com interesse em razão do seu valor econômico, disponibilidade e facilidade de obtenção, neste trabalho objetivou-se caracterizar o lodo de esgoto tratado termicamente e quimicamente e relacioná-lo ao processo adsorptivo. Ou seja, utiliza-lo como adsorvente alternativo, com o intuito que o mesmo apresente eficiência na remoção de corante e concomitantemente, apresentar uma alternativa para reciclagem do lodo.

2. OBJETIVO

O objetivo geral do trabalho visa remover o corante Vermelho Remazol RR de efluentes industriais através do processo de adsorção, utilizando lodo de esgoto sanitário como adsorvente alternativo. Os objetivos específicos consistem em preparar o material a partir do lodo de esgoto, através de tratamento térmico e tratamento químico com soluções de H_2SO_4 e líquido iônico; Caracterizar o adsorvente; estudar a cinética de adsorção e aplicar os modelos teóricos de pseudo 1ª e 2ª ordem e, por fim, analisar qual modelo de isoterma descreve satisfatoriamente a adsorção.

3. METODOLOGIA

O estudo baseia-se inicialmente na coleta de amostras de lodo de esgoto sanitário. O lodo caracterizado e utilizado no estudo é proveniente de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) localizada em Francisco Beltrão – Paraná.

3.1 Pré-tratamento do material

Antes do início do preparo do adsorvente realizou-se uma etapa de pré-tratamento das amostras de lodo. Primeiramente amostras de lodo foram secas em estufa a 80 °C durante 8 horas. Após seco, os torrões foram triturados manualmente para adquirir dimensões menores e posteriormente, foram peneirados em conjunto de peneiras com as seguintes frações: 16, 32, 48, 60, 80, 100 e 200 mesh, acopladas a um peneirador eletrogravimétrico, e em cada ensaio de peneiramento ligou-se a agitação das peneiras durante 7 minutos a 100 rpm. Após o término da agitação, as peneiras foram retiradas e determinadas as massas dos materiais retidos em cada fração. Com o material triturado e peneirado em diferentes granulometrias, realizaram-se testes preliminares de adsorção e selecionou-se a fração entre 48 e 100 mesh para dar sequência ao estudo.

3.2 Preparo dos adsorventes

Após o pré-tratamento do material, realizaram-se os tratamentos físico e químico no lodo. O tratamento térmico foi conduzido por pirólise a 500 °C de acordo com procedimentos descritos por Vasques et al., (2011) e o tratamento químico, por sua vez, de acordo com Sonai, (2012). Para realização do tratamento térmico, amostras do lodo *in natura* foram levadas à mufla (Ind. Com. Fornos Magnus LTDA) sem atmosfera controlada. Quando a temperatura atingiu 300 °C, a amostra foi mantida na mufla durante 3 horas. Após este tempo, a amostra permaneceu por mais 1 hora a contar a partir do momento que o equipamento atingiu 500 °C. Na sequência, realizou-se o tratamento químico utilizando ácido sulfúrico 0,2 M (H₂SO₄) e solução de líquido iônico (3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato) 0,006 M no lodo pirolisado após a realização do tratamento térmico. O tratamento químico tem como finalidade a modificação da superfície do adsorvente visando o aumento da capacidade de adsorção (SONAI, 2012).

Nesta etapa, 8,0 gramas do material pirolisado foram colocados em contato com 800 mL da solução de H₂SO₄. O sistema permaneceu sob agitação de 200 rpm em um agitador mecânico de alto torque microprocessado durante 6 horas a 25 °C. O produto obtido foi filtrado em papel filtro e lavado com água destilada até alcançar pH 4,0 em seguida, o material foi levado para secagem em estufa a 60 °C por aproximadamente 12 horas, com o objetivo de obter-se massa constante. Já para o tratamento químico com líquido iônico, pesaram-se 50 gramas do lodo anteriormente tratado termicamente, adicionados a 1 litro da solução de líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato. O sistema também permaneceu sob agitação durante 6 horas em agitador mecânico de alto torque e procedeu-se da mesma maneira que o adsorvente tratado com H₂SO₄.

3.3 Caracterizações físico-químicas do adsorvente

Realizaram-se as caracterizações físico-químicas dos materiais adsorventes com o objetivo de correlacioná-los posteriormente com suas capacidades adsorptivas. Os adsorventes foram caracterizados por teor de umidade, teor de material volátil, cinzas e carbono fixo o qual foi calculado por diferença entre a soma de cinzas e material volátil, pH, determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), morfologia através da visualização da partícula com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); espectro de energia dispersiva (EDS) e método de Boehm.

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros físico-químicos e suas respectivas normas para realização das análises de caracterização do lodo de esgoto tratado termicamente e quimicamente com H₂SO₄.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados nas análises de caracterização

Parâmetros	Unidade	Norma/ Referência
Teor de umidade	%	Sonai, (2012)
Teor de material volátil	%	Sonai, (2012)
Teor de cinzas	%	Sonai, (2012)
pH _{pcz}	-	Adaptado de Babic et al., (1999)
MEV/EDS	-	-
Método de Boehm	mEq.g ⁻¹	Boehm, (2002)

Para o MEV, antes da realização das análises, as amostras foram secas em estufa e deixadas em dessecador. A metodologia padrão utilizada foi MEV, TESCAN VEGA3. As amostras foram espalhadas no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada (5nm) de ouro na superfície ("sputtering"). As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE com detector de elétrons secundários. O EDS por sua vez, foi realizado pelo modelo Penta FET Precision da OXFORD INSTRUMENTS.

3.4 Curva analítica de calibração do corante Vermelho Remazol RR

Para as determinações das concentrações do corante Vermelho Remazol RR em solução aquosa, utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS. Para determinar a varredura e, conseqüentemente a

absorbância máxima do corante, primeiramente preparou-se solução de corante na concentração de 200 mg/L. Em seguida, a partir desta solução, prepararam-se soluções diluídas em diferentes concentrações, variando em 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30 e 40 mg/L para realização da curva analítica. Para a realização da varredura, preencheu-se a cubeta com solução de corante, para seguir a leitura no equipamento, o qual foi configurado para comprimento de onda entre 190 e 1000 nm com o intuito de identificar o comprimento de onda em que a solução apresenta maior absorção da radiação e a partir de então, mediram-se os valores das absorbâncias das diferentes diluições no comprimento de onda selecionado, de 514 nm. Em seguida, realizou-se a construção da curva analítica no comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\max} = 514 \text{ nm}$), o que possibilitou determinar as concentrações de corante nas amostras após os experimentos de adsorção. Os valores de concentrações de corante RR *versus* a absorbância foram obtidos a partir do ajuste linear da curva. Este ajuste resultou em equação da reta e coeficiente de correlação (R^2).

3.5 Avaliação dos tratamentos através do planejamento experimental

Realizaram-se planejamentos experimentais 2^2 gerados por meio de programa computacional estatístico, com o objetivo de determinar qual a influência das variáveis relacionadas aos resultados do estudo, levando em consideração valores de pHs 2,0 e 5,0, bem como amostras tratadas ou não quimicamente com H_2SO_4 e líquido iônico (Tabela 2). A partir de então, determinou-se o tratamento mais adequado. Neste caso, o objetivo consistiu em obter-se a melhor condição dentre as testadas com diferentes pHs e tratamentos para dar continuidade aos testes.

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental 2^2 para estudo do tratamento químico do lodo de esgoto com H_2SO_4 e líquido iônico

Ensaio	Replicata	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas		Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas	
		pH	[H_2SO_4] (mol/L)	pH	[H_2SO_4] (mol/L)	pH	[LI] (mol/L)	pH	[LI] (mol/L)
1	1	-1	-1	2	0	-1	-1	2	0
2	1	+1	-1	5	0	+1	-1	5	0
3	1	-1	+1	2	0,2	-1	+1	2	0,006
4	1	+1	+1	5	0,2	+1	+1	5	0,006
5	2	-1	-1	2	0	-1	-1	2	0
6	2	+1	-1	5	0	+1	-1	5	0
7	2	-1	+1	2	0,2	-1	+1	2	0,006
8	2	+1	+1	5	0,2	+1	+1	5	0,006

Desta maneira, utilizaram-se 0,50 gramas do adsorvente tratado apenas termicamente, 0,50 gramas do adsorvente tratado quimicamente com H_2SO_4 e 0,50 gramas do adsorvente tratado quimicamente com líquido iônico, distribuídos individualmente em cada erlenmeyer e adicionaram-se 50 mL da solução de corante Vermelho Remazol RR com concentração inicial de 200 mg/L ajustadas a pH 2,0 e pH 5,0 para a realização dos testes de adsorção.

3.6 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção do corante foi realizada utilizando-se o melhor tratamento e melhor pH avaliados por meio do planejamento experimental. Inicialmente, colocou-se 0,50 gramas do adsorvente em contato com 50 mL da solução do corante na concentração de 200 mg/L. Os erlenmeyers foram submetidos a agitação constante em incubadora shaker a 100 rpm e a 25 °C. Em tempos determinados de 10min, 20min, 30min, 60min, 120min, 180min, 240min, 360min, 480min, 1440min, 2160min, 2520min e 2880min foram coletadas alíquotas da amostra. Após os referidos tempos de contato e agitação, as soluções foram retiradas da incubadora shaker e filtradas em papel filtro e posteriormente, as absorbâncias das soluções foram lidas através de um espectrofotômetro UV-VIS, no máximo comprimento de onda do corante, para determinação da

quantidade adsorvida de corante em função do tempo. Os dados encontrados foram ajustados a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3.7 Isoterma de Adsorção

Assim como as cinéticas, as isotermas foram realizadas de acordo com o melhor tratamento e pH determinados pelo planejamento experimental. Os ensaios consistiram na transferência de 50 mL de corante com concentrações de 0, 10, 50, 150, 200, 250, 300 e 400 mg/L para erlenmeyers com 0,50 g de adsorventes, mantidos em agitação constante a 100 rpm por 24 horas na temperatura de 25 °C. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro e alíquotas do sobrenadante foram coletadas para a determinação da concentração final de corante das mesmas. Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações físico-químicas do adsorvente

Série de sólidos

Os resultados das caracterizações físico-químicas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos de caracterização do adsorvente

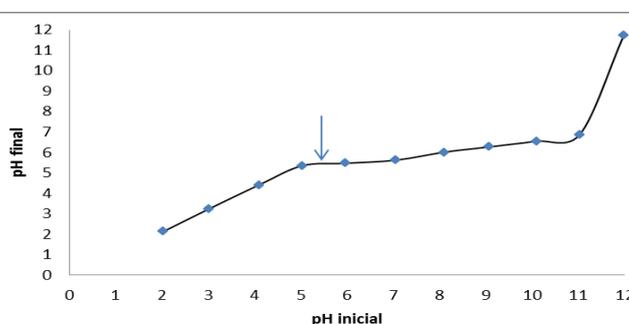
Lodo de esgoto tratado termicamente e quimicamente com H ₂ SO ₄ 0,2 M	Parâmetros (% média ± desvio padrão)			
	Umidade	Cinzas	Material Volátil	Carbono fixo
	0,211 ± 0,07	78,93 ± 0,31	20,46 ± 0,13	0,610 ± 0,09

O baixo teor de umidade encontrado pode ser justificado pelo fato do adsorvente ter passado por processo de pirólise, no qual houve a remoção da umidade da amostra. Nota-se que o adsorvente apresentou percentual de material volátil em torno de 20%, uma vez que estes passaram por tratamento térmico anteriormente. O valor de cinzas justifica-se também pelo fato do adsorvente já ter sido pirolisado anteriormente, e, portanto, parte da matéria volátil havia sido removida.

Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O resultado do ponto de carga zero para o adsorvente tratamento termicamente e quimicamente com H₂SO₄ 0,2 M apresenta-se na Figura 1, a qual nota-se que entre os pHs iniciais de 5 e 7, os pHs finais após o período de agitação permaneceram em uma faixa onde pode-se considerar constante. Assim, o ponto de carga zero encontra-se aproximadamente em pH 5,4, indicando que o tratamento químico com H₂SO₄ pode ter influenciado nas cargas da superfície do adsorvente. Com isso, o adsorvente obtido apresenta caráter ácido.

Figura 1. Resultado da análise de ponto de carga zero para o lodo de esgoto como adsorvente



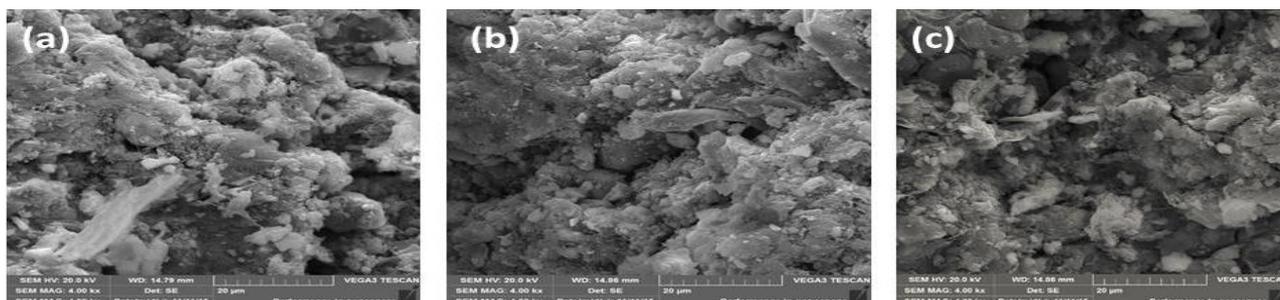
Sonai, (2012) encontrou o valor de pH_{pcz} = 4,0 para o adsorvente tratado termicamente e quimicamente com H₂SO₄ 0,1 M. Portanto, ambos os adsorventes apesar de divergirem em sua

composição, apresentaram-se caráter ácido e estes valores indicam que o tratamento químico realizado contribuiu fortemente para a acidez dos adsorventes.

Morfologia através da Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de imagem e composição química dos materiais adsorventes foram realizadas por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens de superfície dos materiais lodo de esgoto tratado termicamente, lodo tratado termicamente seguido de tratamento químico com H_2SO_4 e lodo tratado termicamente e quimicamente com líquido iônico, apresentam ampliação de 4.000 vezes, que podem ser visualizadas através das Figuras 2(a) a 2(c).

Figura 2. Fotomicrografias lodo (a) tratado termicamente (4.000 x); (b) tratado termicamente + quimicamente com H_2SO_4 (4.000 x); (c) termicamente + quimicamente com líquido iônico (4.000 x)



A partir da visualização e comparação entre as microscopias, notou-se que não há diferença na estrutura porosa dos adsorventes apenas tratado termicamente e tratado quimicamente com H_2SO_4 e líquido iônico.

Na Tabela 4 apresentam-se os resultados quantitativamente da análise elementar, realizada com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nas amostras do lodo apenas tratado termicamente, e lodo seguido de tratamento químico com H_2SO_4 e líquido iônico, utilizando EDS.

Tabela 4. Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS)

AMOSTRAS	C (%)	O (%)	Al (%)	Fe (%)	Si (%)	Outros (%)	Total (%)
Lodo tratado termicamente	37	43	5	7	5	3	100
Lodo tratado termicamente + químico com H_2SO_4	45	38	4	4	7	2	100
Lodo térmico + químico com líquido iônico	45	33	4	7	7	4	100

Através da Tabela 4, tanto o adsorvente tratado termicamente quanto os tratados quimicamente apresentaram composições consideravelmente similares de carbono e oxigênio e aproximadamente 17 a 22% de outras substâncias, podendo considerá-las também como impurezas ao material.

Método de Boehm

Na Tabela 5 estão apresentados os grupos de superfície ácidos e básicos obtidos pelo Método de Boehm.

Tabela 5. Resultado de titulação pelo método de Boehm para o lodo tratado termicamente seguido de tratamento químico com H_2SO_4

Amostra	Grupos funcionais					
Lodo de esgoto tratado	Acidez	Ácidos	Lactonas	Compostos	Basicidade	Total

quimicamente com H_2SO_4	total	carboxílicos		fenólicos		
	0,32	0,04	0,04	0	0,2	0,63

Observou-se a partir dos resultados que o adsorvente apresentou características ácidas, visto que os grupos funcionais obtidos em maior quantidade foram os ácidos totais e ácidos carboxílicos e lactonas. Para os grupos funcionais de caráter básico, encontrou-se valor baixo, o que pode ser justificado, uma vez que o adsorvente passou pelo tratamento químico com ácido sulfúrico, o que promove a inserção ou aumento nos grupos ácidos sob a superfície do adsorvente. Portanto, confirma-se a partir desta análise o valor do pH_{pOz} em torno de 5,4.

4.2 Avaliação dos tratamentos através do planejamento experimental

Os resultados do planejamento experimental 2^2 para remoção de corante Vermelho Remazol 200 mg/L está apresentado na Tabela 6 para o lodo tratado apenas termicamente, lodo tratado quimicamente com H_2SO_4 e com líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato.

Nota-se a partir da Tabela 6 que a melhor condição para a remoção do corante utilizando ou não líquido iônico foi encontrada na condição de pH 2 e lodo de esgoto tratado apenas termicamente, onde a remoção encontrou-se próxima a 55%. Entretanto, a melhor condição para a remoção utilizando ou não H_2SO_4 , foi encontrada com o pH 2 e o lodo havia recebido tratamento químico com H_2SO_4 0,2 M, neste caso a remoção do corante foi superior a 73%.

Tabela 6. Resultado do planejamento fatorial 2^2 para estudo da remoção do corante Vermelho Remazol RR utilizando lodo de esgoto tratado ou não quimicamente com H_2SO_4 e líquido iônico

Variáveis descodificadas				Variáveis descodificadas			
	[RR]	Remoção (%)		[RR]	Remoção (%)		
pH	$[H_2SO_4]$ (mol/L)		pH	[LI] (mol/L)			
2	0	93,20	53,40	2	0	89,47	55,27
5	0	119,00	40,50	5	0	126,47	36,77
2	0,2	52,87	73,53	2	0,006	90,93	54,53
5	0,2	145,73	27,13	5	0,006	143,40	28,30
2	0	87,00	56,50	2	0	89,90	55,10
5	0	81,40	59,30	5	0	123,13	38,43
2	0,2	53,80	73,10	2	0,006	87,97	50,03
5	0,2	137,93	31,03	5	0,006	145,40	27,30

Sonai (2012) também observou em sua pesquisa, que a maior remoção do corante *Reactive Red 2* (RR2) ocorre quando o lodo foi tratado quimicamente com H_2SO_4 e solução de corante a pH 2. Entretanto a remoção nessas condições foi de aproximadamente 99,44%. Esta porcentagem reduz apenas 0,81% quando o pH varia de 2 para 7. Essa redução explica-se pelo fato das características do lodo serem distintas, visto que o lodo pesquisado por Sonai (2012) é proveniente de indústria têxtil enquanto o lodo utilizado no presente trabalho é um lodo sanitário, sendo este último caracterizado por grandes quantidades de matéria orgânica.

4.3 Cinética Adsorção do lodo de esgoto tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4

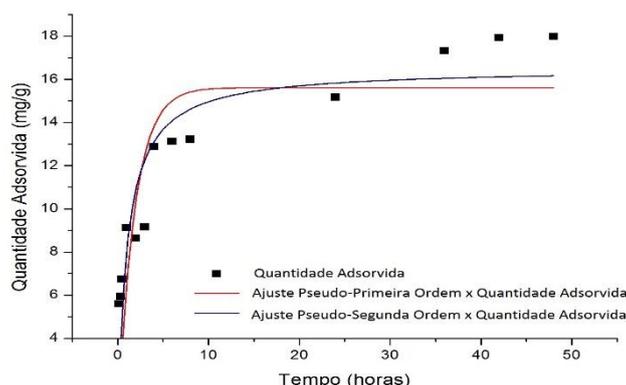
As curvas obtidas para as cinéticas foram ajustadas nos modelos de pseudo-1ª ordem e pseudo-2ª ordem e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3. Observou-se o equilíbrio somente a partir das 44 horas de contato e agitação entre o adsorvente e a solução de corante.

Tabela 7. Parâmetros da cinética de adsorção Pseudo-Primeira ordem e Pseudo-Segunda ordem

Modelo	Equação	Parâmetros		
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 \cdot ads \cdot t})$	K_1 $1,079 \pm 0,368$	$q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ $14,821 \pm 1,000$	R^2 $0,66$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 \cdot q_2^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_2 \cdot t}$	K_2 $0,072 \pm 0,024$	$q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ $16,340 \pm 0,908$	R^2 $0,82$

Conforme os parâmetros apresentados na Tabela 7, observou-se que o valor da capacidade máxima de adsorção varia em torno de $14,821 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, no qual pode-se considera-lo um baixo valor, tendo como base o obtido experimentalmente que foi de $17,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Quanto aos parâmetros encontrados para a cinética de pseudo-segunda ordem, o valor de q_m ($16,340 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) sugere alta capacidade de adsorção. Neste caso, observa-se na Figura 3 que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais encontrados, confirmando os resultados na Tabela 7, onde o valor de R^2 que para este modelo apresentou 0,82 como valor de coeficiente. Além disso, a capacidade máxima de adsorção da cinética de pseudo-segunda ordem é maior.

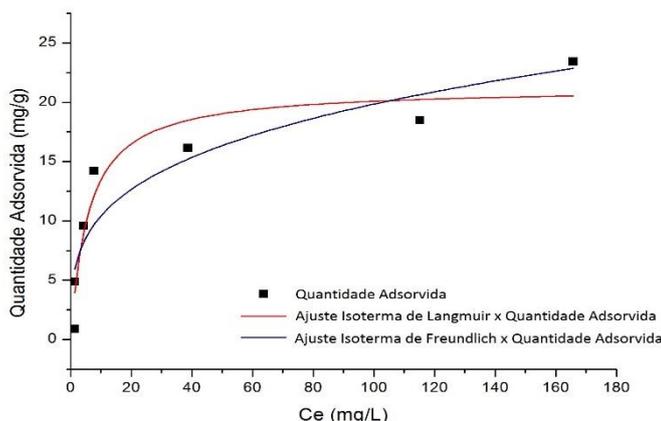
Figura 3. Cinética de adsorção pelos ajustes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



4.4 Isotermas de Adsorção do lodo de esgoto tratado termicamente e quimicamente com H_2SO_4

Os resultados das isotermas foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich apresentados na Figura 4.

Figura 4. Isoterma de adsorção pelos modelos de Langmuir e Freundlich



De acordo com os parâmetros relacionados na Tabela 8, para a isoterma de Langmuir, observa-se elevado valor da capacidade máxima de adsorção ($21,246 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), com alta energia de ligação do corante no lodo de esgoto (K_L). O valor da energia de ligação demonstra que a maior parte dos sítios de adsorção é de alta afinidade pelo elemento, o que aumenta sua fixação no adsorvente, reduz a movimentação e disponibilização para o ambiente, corroborando com a questão significativa da importância em estudos ambientais (LINHARES et al., 2009).

Quanto aos parâmetros encontrados para a isoterma de Freundlich, o valor de K_F ($5,471 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$) sugere alta adsorção de corante. Conforme Tagliaferro et al., (2011), o valor de n entre 2 e 10 indica que a adsorção é favorável. No caso do adsorvente em estudo, o valor de n foi de 3,574, podendo-se considerar que a adsorção do corante no lodo de esgoto doméstico foi favorável quando ajustado ao modelo de Freundlich.

Tabela 8. Parâmetros da isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich

Modelo	Equação	Parâmetros	Parâmetros	Parâmetros
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$K_L (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ $0,173 \pm 0,061$	$q_m (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ $21,246 \pm 1,795$	R^2 $0,899$
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$K_F (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ $5,471 \pm 1,535$	N $3,574 \pm 0,829$	R^2 $0,824$

Neste caso, observa-se claramente na Figura 4 que o modelo de Langmuir descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais, em relação à adsorção de corante no lodo de esgoto doméstico, confirmando os resultados registrados na Tabela 8, tendo como base o maior valor de coeficiente de determinação (R^2). Ao considerar os resultados obtidos nesta análise, verificou-se que apesar de ambos os modelos serem adequados ao estudo de adsorção em questão, a isoterma de Langmuir proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais, por ser capaz de descrever melhor a adsorção do corante utilizando lodo de esgoto doméstico como adsorvente. Considerando, portanto, que a isoterma ajustou-se melhor ao modelo de Langmuir, pode afirmar que a adsorção é reversível, ocorre em monocamadas e que não há interação entre as moléculas do corante.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que a melhor condição para remoção do corante Vermelho Remazol RR ocorreu com o lodo tratado termicamente seguido por tratamento químico com H_2SO_4 0,2 M e solução de corante a $\text{pH}=2$, apontando uma remoção superior a 73%.

O modelo que melhor ajustou-se aos dados é o modelo de pseudo-segunda ordem e os estudos de equilíbrio indicaram que o modelo de Isoterma de Langmuir descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais.

Verificou-se também que as características do lodo de esgoto foram compatíveis com as características necessárias para a obtenção de um adsorvente eficaz.

Concluiu-se também que é possível utilizar o lodo de esgoto como adsorvente para a remoção do corante Vermelho Remazol RR, aliando a eficácia do processo ao baixo custo de produção reaproveitando o rejeito das estações de tratamento de esgoto.

REFERÊNCIAS

BABIC, B. M.; MILONJIĆ, S. K.; POLOVINA, M. J.; KALUDIEROVIC, B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*. v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v. 40, p. 145–149. 2002.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2313–42, jun. 2009.

JAIN, A.; GUPTA, V.; BHATNAGAR, A. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 101, n. 1, p. 31–42, 2003.

LINHARES, A. L.; FILHO, F. B. E.; OLIVEIRA, C. V. de.; BELLIS, V. M. de. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.44, n.3, p. 291–299, 2009.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation process. *Journal of Biotechnology*, v. 89, p. 175–184, 2001.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J. D. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, v. 43, n. 10, p. 2569–94, 2009.

SONAI, G. G. ativação de adsorventes carbonosos para remoção de corante de efluentes têxteis. Florianópolis, 151 p., 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. Á.; SILVA, M. L. C. P. da. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Quimica Nova*. v. 34. n. 1, p. 101–105, 2011.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U. de; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U. de.; VALLE, J. A. B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v. 16, n. 3, p. 245–252, 2011.