



UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO PARA PREPARO DE BIOCARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE NITRATO EM MEIO AQUOSO

Victor Hugo Souza Florentino Porto (*), Renata Medici Frayne Cuba

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

RESUMO

Resíduos de estação de tratamento de esgoto (ETE) representam periculosidade para o meio ambiente e para a população, dado que suas características físico-químicas e microbiológicas promovem poluição do solo de mananciais. Dessa forma, o presente trabalho apresenta os resultados da utilização de biocarvão produzido a partir da carbonização, à temperatura de 600 °C, de lodo de ETE impregnado com cal para remoção de nitrato de meio líquido. Foram analisadas: a melhor dosagem de biocarvão, a capacidade cinética de adsorção e as isotermas de adsorção. Os resultados demonstraram que melhor pH para remoção está entre 10 e 11, que é o mesmo pH da mistura do biocarvão na água. A melhor massa de biocarvão utilizada é a de 20 g/L, apresentando taxa de remoção próxima a 80%. O modelo cinético com melhor resposta foi o modelo de Elovich, que denota uma tendência do biocarvão de promover quimissorção. Os dados obtidos no ensaio de isotermas não proporcionaram adequação a nenhum modelo já proposto, contudo, quando analisados qualitativamente, verifica-se em a tendência de uma curvatura desfavorável o que equivale a dizer que a adsorção independe da concentração.

PALAVRAS-CHAVE: Biocarvão, Lodo de ETE, Remoção de nitrato, Adsorção, Resíduo sólido

ABSTRACT

Waste from sewage treatment plants (ETP) represents a danger to the environment and to the population since it's physical-chemical and microbiological characteristics promote pollution of the soil and of the watercourse. Therefore, the present study presents the results of the use of biochar produced from the carbonization, at a temperature of 600 °C, of sludge from ETP impregnated with lime for removal of nitrate from aqueous solution. It was analyzed the best dosage of biochar, adsorption kinetic capacity and adsorption isotherms. The results showed that the best pH for removal is between 10 and 11, who is the same as the pH of the biochar mixture in the water. The best mass used is 20 g / l, with a removal rate close to 80%. The kinetic model with the best response was the Elovich model, which denotes a tendency of biochar to promote chemisorption. The data obtained in the isotherm test did not provide adequacy to any model already proposed, however, when analyzed qualitatively, there is an unfavorable curvature tendency which is equivalent to say that the adsorption does not depend on the concentration.

KEY WORDS: Biochar, Sludge from ETP, Nitrate removal, Adsorption, Waste.

INTRODUÇÃO

O lodo gerado em estações de tratamento de esgoto é uma questão a ser resolvida pelos profissionais da engenharia, não somente devido às características físico-químicas e microbiológicas, mas também devido à alta quantidade gerada. A gestão desses resíduos é dispendiosa, e em países em desenvolvimento o planejamento e execução do destino final, ainda, são habitualmente negligenciados. No Brasil, entre os destinos dados ao lodo das ETE's estão rios e terrenos baldios (IBGE, 2008).

Esse material resultante dos sistemas de tratamento de esgotos é convencionalmente considerado como subproduto sólido, apesar da sua composição ser de aproximadamente 95% de água, visando distingui-lo do fluxo líquido que está sendo tratado (VON SPERLING, 2014). Ainda, há grande concentração de agentes patogênicos, contaminantes orgânicos e metais pesados na composição do lodo (ANDREOLI et al. 2014), variando devido ao tipo de tratamento adotado.

Estudos têm sido realizados por vários pesquisadores para examinar métodos de disposição final adequados para o lodo, visto que alguns se destacam: disposição em aterros sanitários, compostagem, incineração, reciclagem agrícola, uso das cinzas resultantes da incineração como aditivos em materiais de construção, landfarming. Porém, esses métodos apresentam alguma limitação ou algum impacto ambiental negativo sendo preciso buscar técnicas de destinação com custo benefício atrativo e ambientalmente seguras (TAY & SHOW, 1997; WANG et al., 2008; ANDREOLI et al. 2014).



Nesse tocante, devido às suas características predominantemente orgânicas, e por se tratar de um recurso produzido em larga escala e de baixo custo, há uma crescente no estudo deste lodo como matéria prima alternativa para produção de carvão ativado a ser empregado em técnicas de adsorção utilizadas em sistemas de tratamento de água ou efluentes (KACAN, 2016). Esse carvão derivado de biomassa, ou biocarvão, geralmente é obtido pelo aquecimento térmico do material a temperaturas entre 300 °C e 1000 °C na ausência ou sob condições limitadas de oxigênio (XIE et al, 2015), tal que se torna um substituto ao carvão comercial que apresenta custo elevado quando aplicado em escala industrial (WANG et al., 2008), não só resolvendo o problema de poluição, como dando novo uso ao resíduo sólido.

Entre os compostos que poderiam ser tratados por técnicas de adsorção tem-se o nitrato ($N-NO_3^-$), um dos responsáveis pelo processo de eutrofização em ambientes aquáticos, assim como por doenças em seres humanos, uma vez que concentrações superiores a 10 mg/L podem ser fatais para crianças com idades inferiores a 6 meses causando a síndrome do bebê azul em recém nascidos, bem como causar problemas em animais, além de e efeitos em adultos causados pela formação de nitrosaminas cancerígenas (MURATA, et al, 2011; BIGUELINI & GUMY, 2012).

OBJETIVOS

Pelo exposto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o potencial de remoção de nitrato do meio aquoso por meio de adsorção utilizando biocarvão ativado produzido a partir lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE).

METODOLOGIA

Materiais

O lodo utilizado foi adquirido em uma estação de tratamento de esgoto da empresa de Saneamento de Goiás (Saneago) que utiliza processo anaeróbio (reator UASB) para tratamento do esgoto doméstico. O lodo foi coletado diretamente do leito de secagem da estação, já estabilizado, e em laboratório o material foi impregnado com cal virgem na proporção 30% (cal/lodo) de forma a simular o processo de higienização desse lodo, que durou 72 horas a uma temperatura de 60 °C como indicado em Adreoli et al.(2014). Após sua higienização o lodo foi seco em estufa (Nova Ética) à temperatura de 105 °C por pelo menos 24h para remover qualquer umidade residual.

Produção do biocarvão

O lodo seco foi acondicionado em cadinho, pesado e embalado em papel alumínio conforme método proposto por Nourouzi, Chuah e Choong (2010) para garantir uma atmosfera pobre em oxigênio. Em seguida o material foi carbonizado em forno mufla (QUIMIS) a temperatura de 600 °C por um período de 1,5 horas. A temperatura foi escolhida tendo como base a hipótese de que o cálcio constituinte da cal se tornaria parte integrante do carvão ao se alcançar o ponto de fusão da cal hidratada (550 °C, (ANIDROL, 2007)). Já o tempo de carbonização foi determinado tendo como base trabalho de Kacan (2016) que utilizou 45 minutos, porém, temperatura de 700 °C. Após a carbonização o material foi macerado manualmente utilizando-se pistilo e gral.

Caracterização do biocarvão

Para a caracterização do biocarvão foram feitos ensaios de rendimento, granulometria e determinação do ponto de carga zero. O rendimento foi calculado pela diferença entre a massa inicial de lodo higienizado bruto e de biocarvão produzido. Para o ensaio granulométrico, utilizou-se conjunto de peneiras graduadas pertence à série Tyler (Bertel) com aberturas das malhas de 0,6; 0,425; 0,212; 0,15 e 0,075 mm (MARIN et al., 2015).

Já o ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente foi determinado utilizando-se o método indicado por Regalbutto e Robles (2004). No ensaio, 1 g de biocarvão foi adicionado a 50 mL de solução de KCl a 0,1 M com pHs iniciais variando, unitariamente, de 2 a 11 ajustados com solução de NaOH 0,1M ou H₂SO₄ 0,1 M. O conjunto foi mantido sob agitação por 24 horas em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) a 130 rpm. Após esse período o pH final de cada solução foi lido (pHmetro Tecnal) e o valor do pH_{PCZ} foi determinado a partir da construção de um gráfico pH inicial x (pH_{inicial} da solução – pH final). Os ensaios foram feitos em duplicada.



Caracterização da adsorção do nitrato no biocarvão

A caracterização da adsorção foi feita determinando-se a influência do pH e da massa inicial de biocarvão na adsorção do nitrato. A análise do efeito que pH inicial foi feita adicionado 1 g de biocarvão em 50 mL de solução de nitrato de sódio (NaNO_3^-) com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ (N-NO_3^-) com pHs ajustados, unitariamente, de 2 a 11, com solução de NaOH 0,1M ou H₂SO₄ 0,1 M. O conjunto foi mantido sob agitação por 24 horas. Após esse período a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo e a concentração de nitrato foi analisada. Foram determinadas as quantidades de N-NO_3^- adsorvidas por meio da equação 1 (MARIN et al., 2015) e as respectivas porcentagem de remoção.

$$q_{\text{eq}} = \frac{V_{\text{sol}}(C_{A,i} - C_{\text{eq}})}{m_{\text{ads}}} \quad \text{equação (1)}$$

Em que: q_{eq} - Concentração de nitrato adsorvida no equilíbrio (mg/g), V_{sol} - Volume de solução (L), $C_{A,i}$ - Concentração inicial de nitrato na solução (mg L⁻¹), C_{eq} - Concentração do nitrato no equilíbrio (mg L⁻¹) e m_{ads} - a massa de adsorvente em base seca (g).

A avaliação da massa inicial de biocarvão na adsorção foi feita adicionando-se a 50 mL de solução de NaNO_3^- , com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ (N-NO_3^-), as seguintes massas de biocarvão: 0,1; 0,25; 0,5; 1 g. O conjunto foi mantido sob agitação por 24 horas. Após esse período a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo e a concentração de nitrato foi determinada. O pH das soluções utilizado foi aquele que apresentou melhor resultado de adsorção do nitrato no ensaio que avaliou a influência do pH na adsorção do nitrato.

Ambos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de 23 °C ± 3 °C, e sob agitação de 130 rpm em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A). A análise de nitrato foi realizada de acordo com método espectrofotométrico (espectrofotômetro marca HACH, modelo DR 5000) proposto no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (RICE et al, 2012).

Cinética de Adsorção

Com o intuito de investigar o processo de adsorção e as medidas de controle da taxa potencial, tais como reação química, controle de difusão e processos de transporte de massa, modelos cinéticos foram utilizados para testar dados experimentais. Estes modelos cinéticos incluíram a equação de pseudo-primeira ordem, a equação de pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich apresentados em Bulut et al. (2008).

Nesse contexto, 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 nitrato utilizada foi de 10 mg/L e a concentração de biocarvão adsorvente de 15 g/L.

Visto que a massa que proporcionou maior porcentagem de adsorção foi a de 1 g a cada 50 mL de solução, a quantidade de carvão que seria adicionada para realização dos ensaios seria muito elevada, ou seja, o risco de sobreposição ou agregação de locais de adsorção, resultando na diminuição da área total da superfície adsorvente era muito alto (GARG et al., 2004; GAO et al., 2010), evitando dessa forma esse fenômeno verificado em dosagens elevadas do biocarvão em estudo.

Foram coletadas alíquotas de 10 mL em intervalos de tempo pré-determinados durante período de 240 minutos.

Assim, apresentam-se a seguir as equações na ordem supracitada, em suas formas integradas, visto que para avaliar a qualidade dos ajustes foram utilizados como critérios os valores dos coeficientes de correlação (R^2).

- *Equação de pseudo-primeira ordem*

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{equação (2)}$$

Em que: q_e (mg / g) e q_t (mg / g) são as quantidades de adsorbato adsorvidos no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, por grama de biocarvão e k_1 (min⁻¹) é a taxa constante de adsorção de pseudo-primeira ordem.



- *Equação de pseudo-segunda ordem*

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad \text{equação (3)}$$

Em que: q_e (mg/g) e q_t (mg/g) são as quantidades de adsorbato adsorvidos no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, por grama de biocarvão e k_2 (g / mg min) é a taxa constante de adsorção de pseudo-segunda ordem no equilíbrio. Segundo o autor, a equação 3 não possui o problema de atribuir um q_e efetivo. Se a equação cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, o gráfico de t / q_t contra t deve dar uma relação linear, uma vez que q_e e k_2 podem ser determinados a partir da inclinação e da interceptação da plotagem dos pontos, não havendo necessidade de saber o parâmetro de antemão.

- *Equação de Elovich*

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad \text{equação (6)}$$

Em que: q_t (mg/g) é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (min), α (mg / g min) é a taxa de sorção inicial e o parâmetro β (g / mg) está relacionado com a extensão da cobertura superficial e energia de ativação para quimissorção.

Isotermas de Adsorção

Isotermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção, cujos parâmetros da equação, geralmente, fornecem alguma visão sobre os pressupostos termodinâmicos inerentes a estes modelos de equilíbrio, como: o mecanismo de sorção e as propriedades de superfície e afinidade do adsorvente com o adsorbato (BULUT et al., 2008).

Para os ensaios de isotermas de adsorção foram utilizadas soluções de nitrato com concentrações da ordem de 5, 10, 20, 30 e 40 mg L⁻¹, com uma concentração de adsorvente de 1 g em uma solução de 50 mL. As soluções foram mantidas sob agitação a 130 rpm em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A). A temperatura utilizada foi de 23 ± 3 °C. O pH utilizado no ensaio foi o mesmo proporcionado pela mistura do carvão no meio líquido, como supramencionado, e o tempo de agitação foi obtido no ensaio cinético.

Na figura 1 a seguir encontram-se padrões de curvas encontrados na literatura, fornecidos durante a modelagem de isotermas de adsorção.

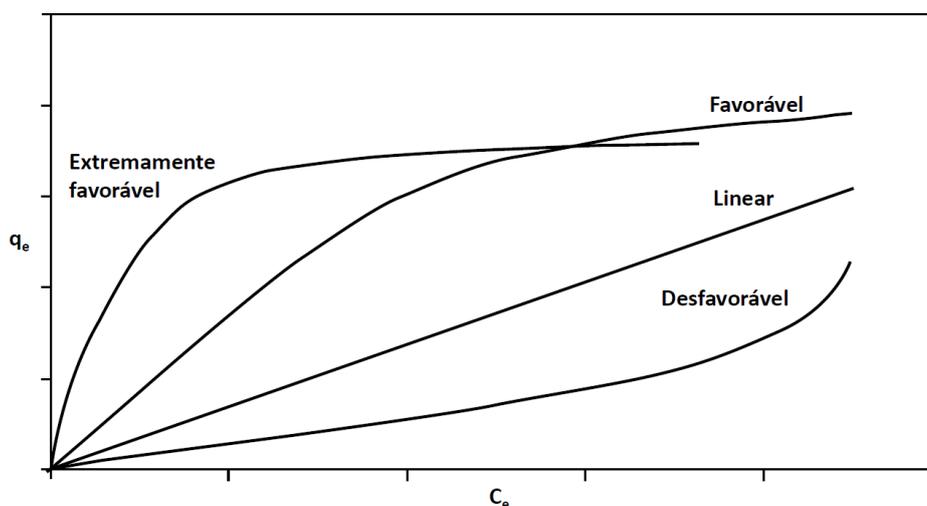


Figura 1. Formas possíveis de isotermas de adsorção.
Fonte: DO NASCIMENTO (2014).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do biocarvão

O rendimento obtido para a produção de biocarvão foi de aproximadamente 56%, um valor elevado, provavelmente devido ao fato de a carbonização ter sido realizada de forma a evitar o contato do material com o oxigênio atmosférico que diminuiu a formação de cinzas, que neste material não foi possível observar visualmente.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados do ensaio granulométrico.

Tabela 1. Ensaio de granulometria do biocarvão.

Abertura da peneira (mm)	Massa retida (kg)	%
0,6	0,156	18,98
0,425	0,106	12,90
0,212	0,150	18,25
0,15	0,078	9,49
0,075	0,120	14,60
Fundo	0,212	25,79
Total	0,822	100,00

Pelos dados da Tabela 1 verifica-se que o material utilizado apresenta granulometria variada, com grãos com tamanho predominante menores que 0,15 mm.

Na Figura 2 é apresentado o resultado para o ponto de carga zero (pHPCZ).

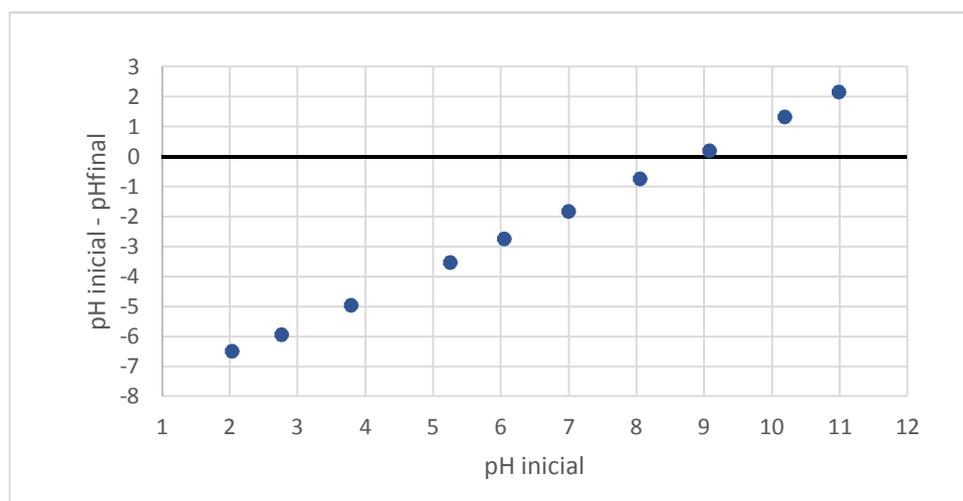


Figura 2. Ponto de carga zero.

Fonte: Os autores.

O ponto de carga zero de um adsorvente prevê a carga superficial deste devido à dissociação e adsorção de íons na interface sólido-líquido, sendo que a carga dessa interface será positiva quando o pH do meio for menor que o pHPCZ e negativa se o pH for maior que o pHPCZ (MENÉNDEZ et al., 1995).

Caracterização da adsorção do nitrato no biocarvão

De acordo com os resultados obtidos observa-se que o ponto de carga zero ocorre em pH próximo a 9,0. Desta forma, esperar-se-ia que pHs abaixo de 9,0 apresentassem condições eletrostáticas mais adequadas para remoção do nitrato, visto este ser um ânion, porém essa hipótese não foi corroborada com o ensaio realizado para determinar a influência do pH na adsorção. Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os resultados de massa de nitrato adsorvida por massa de biocarvão (mg g⁻¹) e a porcentagem de remoção do nitrato em função do pH, respectivamente.

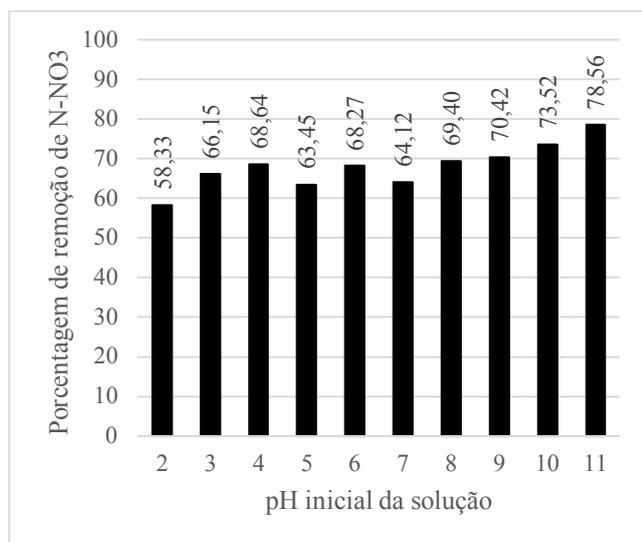
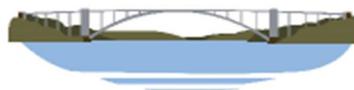


Figura 3. Porcentagem de nitrato adsorvida em função do pH da solução (Ci= 20 mg/L, Mbiocarvão = 1 g, T = 23 (± 3)°C, Agitação = 130 rpm).
Fonte: Os autores.

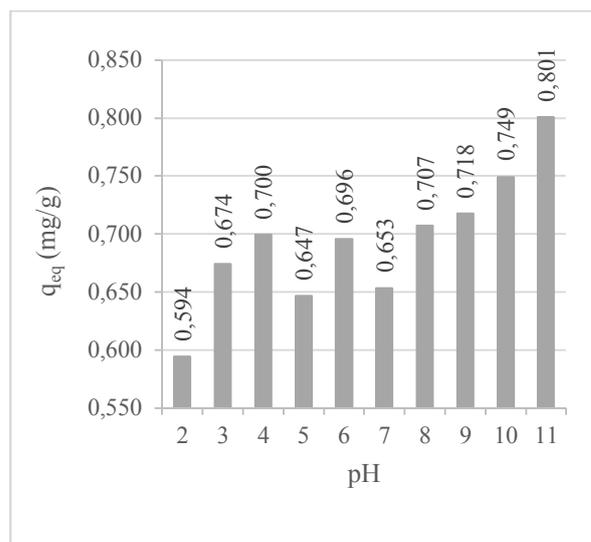


Figura 4. Quantidade de nitrato adsorvida em função do pH da solução. (Ci= 20 mg/L, Mbiocarvão = 1 g, T = 23 (± 3) °C, Agitação = 130 rpm).
Fonte: Os autores.

Como mencionado anteriormente o efeito do pH influencia no processo de adsorção a partir da premissa de que os sítios ativos, presentes na superfície do adsorvente, possuem grupos funcionais que dissociam liberando e/ou se ligando a íons livres na interface sólido-líquido (MALL et al., 2006).

Como pode ser observado na Figura 3 todos os pHs estudados apresentaram remoção de nitrato superior a 50% sendo o pH igual a 11 o que promoveu maior remoção do nitrato presente na solução 78,56% o que equivale a 0,801 mg de nitrato por grama de biocarvão. Neste caso, acredita-se que a adsorção do nitrato tenha ocorrido devido uma possível interação com íons cálcio que, porventura, tenham integrado a superfície do biocarvão durante a carbonização. Desta forma, pode-se inferir, também, que as presenças de hidroxilas provenientes da base para ajuste do pH não competiram com os sítios ativos de adsorção do nitrato.

Efeito da dosagem de Biocarvão

Com relação à dosagem de biocarvão na adsorção, os dados encontram-se apresentados na Figura 5

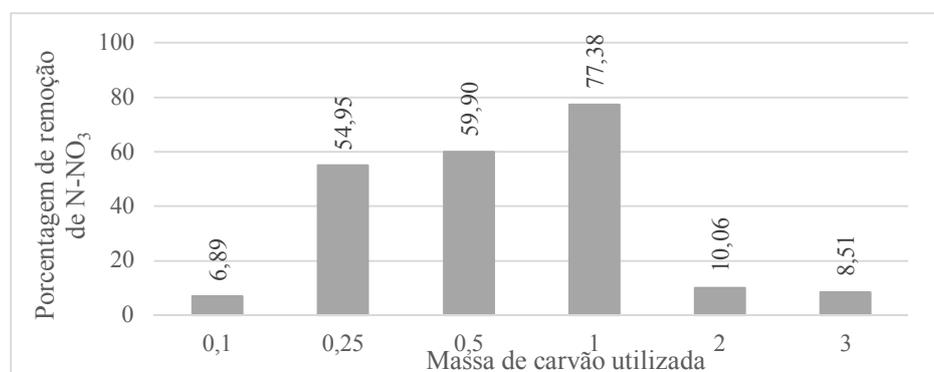
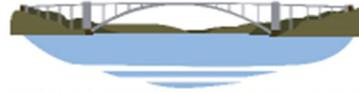


Figura 5. Quantidade de nitrogênio na forma de nitrato adsorvida em função da variação da massa do adsorvente (Ci= 20 mg/L, T = 23 (± 3) °C).
Fonte: Os autores.

Pode-se verificar na Figura 5 que a quantidade de carvão influenciou significativamente na remoção do nitrato passando de 6,89 % de adsorção com uma massa de 0,1 g, para 77,38 % para massa de 1 g, corroborando a hipótese de que o



aumento na taxa de adsorção com o aumento da dosagem de adsorvente pode ser atribuído ao consequente aumento da área superficial adsorvente e o acréscimo de sítios ativos disponíveis no meio. Contudo, pode-se observar que em quantidades de biocarvão superiores a 1 g, há uma queda brusca na porcentagem de adsorção, que pode ser atribuído à sobreposição ou agregação de locais de adsorção, resultando na diminuição da área total da superfície adsorvente e um aumento no comprimento do caminho de difusão.

Resultados semelhantes podem ser encontrados nos estudos de Garg et al. (2004) e Gao et al. (2010), em que o primeiro verifica queda no processo de adsorção de 65,8 para 25,0 mg / g quando a dose de adsorvente foi aumentada de 0,2 para 1,0 g / 100 ml, na solução de teste de adsorção de malaquita verde, além do tempo de equilíbrio ser menor em doses adsorventes mais altas. Já o segundo, mostra que a capacidade de biossorção de equilíbrio para AY 17 diminuiu com o aumento da dosagem de lodo granular aeróbio não vivo, no entanto, a eficiência de remoção de corante aumentou e permaneceu quase constante após aumentar até um certo limite.

Desta forma, a melhor concentração de adsorvente a ser utilizada nos ensaios é a de 20 g L⁻¹, conforme apresentado na Figura 6.

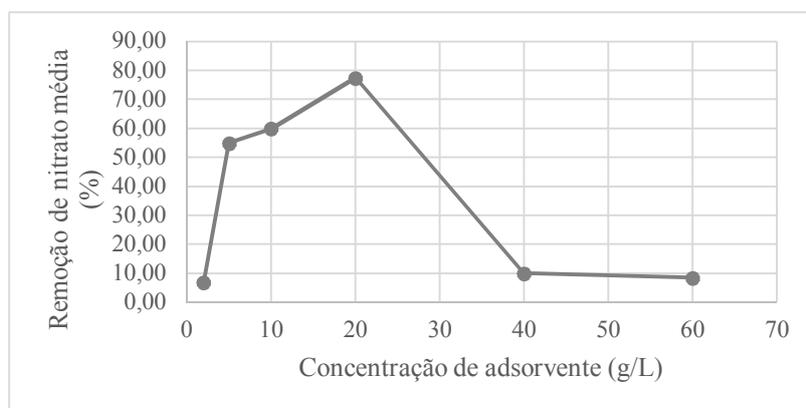


Figura 6. Quantidade de nitrogênio na forma de nitrato adsorvida em função da variação da massa do adsorvente presente na solução.

Fonte: Os autores.

Cinética de Adsorção

Na Figura 7 é apresentada a remoção de nitrato em função do tempo de adsorção, em que após o período de 120 min não há variações significativas na taxa de adsorção do adsorbato. Também, pode-se observar os ajustes cinéticos para remoção do nitrato e na Tabela 2 os parâmetros cinéticos obtidos.

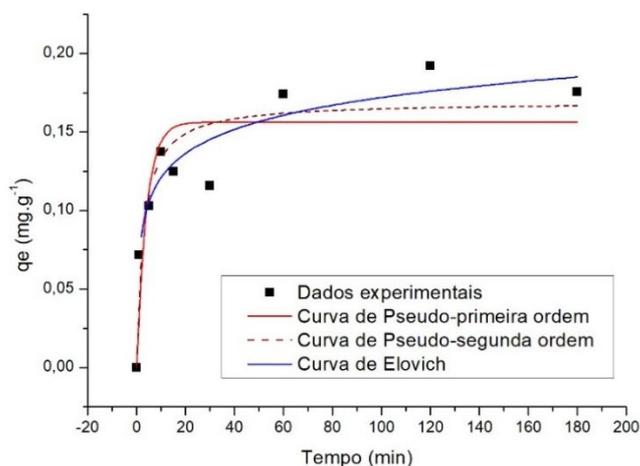


Figura 7. Ajustes cinéticos para remoção de nitrato.

Fonte: Os autores.

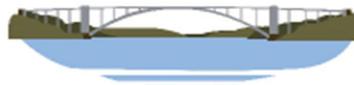


Tabela 2. Parâmetros cinéticos para remoção de nitrato.

Fonte: Os autores

Parâmetros cinéticos	Pseudo-primeira ordem
$q_{e,m}$ ($mg\ g^{-1}$)	0,15629
K_1 (min^{-1})	0,25284
R^2	0,76471
Parâmetros cinéticos	Pseudo-segunda ordem
$q_{e,m}$ ($mg\ g^{-1}$)	0,16916
K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	2,18541
R^2	0,85661
Parâmetros cinéticos	Elovich
α	0,52386
β	45,18711
R^2	0,93171

Ao analisar a Figura 7 e os dados obtidos para os ajustes cinéticos (Tabela 2) verifica-se que os modelos, tanto de pseudo-primeira ordem quanto de pseudo-segunda ordem, apresentaram resultados inferiores ao modelo de Elovich, visto que valores dos coeficientes de correlação (R^2) estão relativamente baixos em relação ao último, apesar do modelo de pseudo-segunda ordem se adequar melhor aos dados experimentais.

Ainda, embora a equação de Elovich tenha sido primeiramente utilizada para estudar a cinética de quimissorção de gases em sólidos, esse modelo tem sido aplicado com sucesso para a adsorção de solutos de um meio líquido, como revalidado no presente estudo, mas também nos estudos de Zeng et al. (2004) que removeu fosfato do meio líquido com rejeitos industriais com residual de óxido de ferro e Wu et al. (2009) que analisou a remoção de corante de meio líquido por meio de quitosana.

Salienta-se que a equação de Elovich é útil na descrição da adsorção em adsorventes com superfícies altamente heterogêneas (BULUT et al., 2008), aparentemente descrevendo vários mecanismos de reação, incluindo volume e superfície de difusão e ativação e desativação de superfícies catalíticas (SPARKS, 2003). Essa heterogeneidade pode ser devido aos íons cálcio, integrantes da superfície do biocarvão, que podem estar influenciando os processos de sorção, posto que o ponto de carga zero do biocarvão em estudo não possui tanta influência sobre a adsorção quanto deveria.

Esse fato é fortalecido pelo coeficiente de correlação do modelo de pseudo-segunda ordem, que forneceu um valor superior ao de pseudo-primeira ordem, levando a crer que a reação é inclinada para a quimissorção, reafirmando o alto resultado do coeficiente de correlação fornecido pelo modelo de Elovich (EL-NAAS et al., 2010; ÖZACAR & SENGIL, 2005).

Isotermas de Adsorção

Na figura 8 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de isotermas de adsorção:

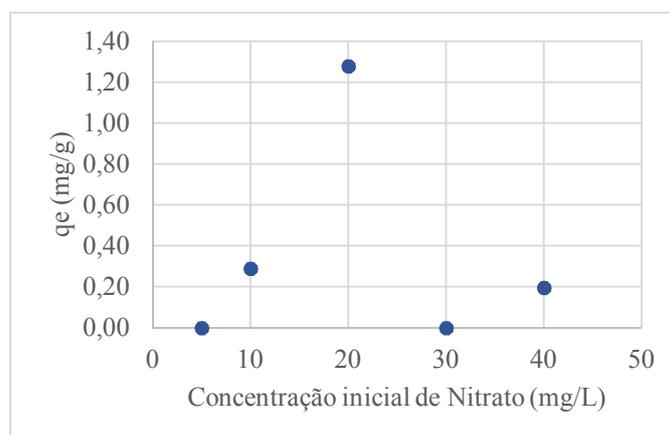
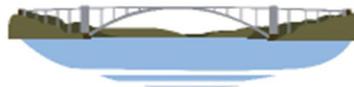


Figura 8. Resultados obtidos no ensaio de Isotermas de adsorção.



Nota-se que os resultados impossibilitam a aplicação dos modelos de isotermas de adsorção, porém ao se analisar os três primeiros pontos constatou-se um comportamento semelhante ao do modelo qualitativo de adsorção desfavorável, como apresentado na figura 1. Dentro desse cenário, a massa de nitrato retida pelo biocarvão independe da concentração de equilíbrio do nitrato no meio líquido e a massa de nitrato retida no biocarvão é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do nitrato no meio líquido (ALVES, 2007), como demonstrado nas concentrações de 30 e 40 mg/L.

CONCLUSÕES

O uso do lodo de estação de tratamento de efluentes como matéria prima para produção de biocarvão ativado fisicamente em forno mufla apresentou-se adequado para remoção do nitrato presente e meio líquido, apresentando melhor pH para remoção entre 10 e 11 que é o mesmo pH da mistura do biocarvão na água, não necessitando de correção para realização dos testes.

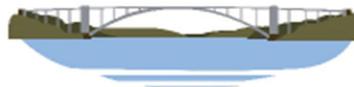
Quanto à eficiência da remoção do carvão, é possível notar-se alta taxa de remoção, próximo a 80%, com taxa de remoção estável próxima do tempo de duas horas de ensaio, posto que o melhor modelo cinético foi o modelo de Elovich, indicando uma tendência do biocarvão de promover quimissorção acentuado pelo coeficiente de correlação do modelo de pseudo-segunda ordem ser superior ao de pseudo-primeira ordem.

Ainda, o modelo de Elovich ressalta que é possível notar alta heterogeneidade na superfície do biocarvão que pode ser devido aos íons cálcio, que, porventura, tenham integrado a superfície do biocarvão durante a carbonização, influenciando os processos de sorção.

Por fim, os dados obtidos no ensaio de isotermas não proporcionaram adequação a nenhum modelo já proposto, fato que pode ser explicado observando-se qualitativamente os três primeiros pontos, que sugerem uma curvatura desfavorável, o que justifica os resultados encontrados nas concentrações de 30 e 40 mg/L.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOLI, C. V. et al. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. 2. ed. Belo Horizonte - Minas Gerais. Editora: UFMG, 2014. 444p.
2. ANIDROL. Produtos para laboratórios. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FIPSPQ – Hidróxido de Cálcio. Data elaboração: 16 jul. 2007. Revisão nº 02. Data última revisão: 05 jan. 2014. Disponível em: <<http://www.anidrol.com.br/fispq/HIDROXIDO%20DE%20CALCIO%20A-1522.pdf>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2019.
3. ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2007.
4. BIGUELINI, C. P.; GUMY, M. P. Saúde Ambiental: Índices de Nitrato em Águas Subterrâneas de Poços Profundos na Região Sudoeste do Paraná. Revista Faz Ciência, v. 14, n. 20, p. 153-175, jul/dez 2012.
5. BULUT, E. et al. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic study and process design. Micropor. Mesopor. Mater. 115, 234–246. 2008.
6. DO NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
7. EL-NAAS, M.H. et al. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, Chem. Eng. J. 162 997–1005. 2010.
8. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008.
9. GAO, J. et al. Biosorption of acid yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge, J. Hazard. Mater. 174 215–225. 2010.
10. GARG, V.K. et al. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of Prosopis cineraria, Dyes Pigments 62 1–10. 2004.
11. KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. Journal of Environmental Management n.166, p. 116 -123, 2016.
12. MALL, I. D.; et al. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Dyes and Pigments. Vol 69, p. 210-223. 2006.
13. MARIN, P.; et al. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do nitrato azul reativo 5G. Engenharia, v. 17, n. 1, p. 59–68, 2015.
14. MENÉNDEZ, J. A. et al. “On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons” Carbon 33, pp. 1655-1659. 1995.



15. MURATA, K. de B. et al. Remoção de nitrogênio amoniacal em um reator biológico operado com baixas concentrações de oxigênio dissolvido. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 7, n. 12, 2011.
16. NOUROUZI, M. M., T.G. CHUAH, CHOONG, T. S.Y. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper *Desalination and Water Treatment*, v. 24 p. 321–326, 2010.
17. ÖZACAR, M., SENGIL, I.A. A kinetic study of metal complex dye adsorption onto pine sawdust, *Process Biochem.* 40 (2005) 565–572.
18. REGALBUTO, J. R. e ROBLES, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*. University of Illinois, Chicago. 2004.
19. RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; APA; AWWA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22a ed. 2012.
20. SPARKS D. L. *Kinetics of soil chemical processes*. New York: Academic Press Inc. 2003.
21. TAY, J.H.; SHOW, K.Y. Resource recovery of sludge as a building and construction material-a future trend in sludge management, *Water Sci. Technol.* 36 259–266. 1997.
22. VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 4. ed. Belo Horizonte - Minas Gerais. Editora: UFMG, 2014. 472p.
23. 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.
24. WU, F.-C. et al. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 366–373. 2009.
25. 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.
26. ZENG, L. et al. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Res.* 38, 1318–1326. 2004.