

# UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS CAMPUS ERECHIM CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

SUÉLEN ZANELATTO

# UTILIZAÇÃO DE LODO DE ETA COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE *p*-NITROFENOL

ERECHIM – RS

# SUÉLEN ZANELATTO

# UTILIZAÇÃO DE LODO DE ETA COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE *p*-NITROFENOL

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária. Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gean D. L.. P. Vargas Coorientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Dervanoski

#### Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Zanelatto, Suélen UTILIZAÇÃO DE LODO DE ETA COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DE p-NITROFENOL / Suélen Zanelatto. -- 2021. 41 f.:il.
Orientadora: Doutora em Engenharia Química Gean
Delise Leal Pasquali Vargas -Co-orientadora: Doutora em Engenharia Química Adriana
Dervanoski Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Erechim, RS, 2021.
1. Adsorção. 2. p-nitrofenol. 3. Lodo. I. -, Gean
Delise Leal Pasquali Vargas, orient. II. Dervanoski, Adriana, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

## SUÉLEN ZANELATTO

# UTILIZAÇÃO DE LODO DE ETA COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE *p*-NITROFENOL

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado em 24 de Maio de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Deb larges

Prof.<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gean Delise Leal Pasquali Vargas - UFFS Orientadora

> Prof.<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Dervanoski - UFFS Coorientadora

Prof. Dr. Paulo Afonso Hartmann - UFFS

Prof.<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Funghetto Fuzinatto - UFFS

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, por todas as oportunidades.

Aos meus pais, por todo amor e incentivo. Por nunca medirem esforços para me ajudar, fazendo com que nada me faltasse. Tenho orgulho de tê-los em minha vida, assim como meu irmão, que sempre esteve comigo, para o que der e vier. Amo vocês, e sou eternamente grata pela família que tenho. Se eu cheguei até aqui, foi graças a vocês! Essa conquista é nossa!

Aos amigos que fiz durante a graduação, mas em especial a Heloísa, Sandrine, Amanda e o Luiz, por todos os momentos que passamos juntos, estudando ou se divertindo, sendo essenciais nessa jornada de aprendizado e companheirismo, tornando tudo mais leve e agradável.

À Tainá, por ter possibilitado o início este trabalho, por toda a ajuda e paciência que teve comigo. Por fazer eu me sentir motivada a ir ao laboratório, e por tirar minhas dúvidas sempre. Ao Gabriel, pelas vezes que deixou seus afazeres de lado, para me auxiliar, mostrando sempre disponibilidade e vontade de ajudar.

À Liane, que de colega passou a ser uma grande amiga. Por toda paciência que tem comigo, e por ser essa pessoa de "coração gigante". Por ser minha dupla em vários momentos da graduação, e fora dela; pelas vezes que eu me desesperei, precisei de ajuda, e você sempre esteve disponível. Por todas as vezes que deixou de lado seus momentos de lazer para me ajudar. Agradeço principalmente pela motivação, amparo, e colaboração para que eu concluísse este trabalho. Deixo registrada aqui, a minha eterna gratidão.

À minha orientadora Gean, que me mostrou a luz no fim do túnel, quando em meio a uma pandemia, bateu o desespero, por ter que iniciar um novo projeto de TCC. A minha coorientadora Adriana, por toda ajuda durante a elaboração do presente trabalho. Gratidão á vocês por todo o auxílio e conhecimentos transmitidos.

Aos técnicos do laboratório, e demais professores por todo auxílio prestado.

E por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram e se fizeram presentes, me apoiando para que eu concluísse esta etapa.

#### **RESUMO**

O p-nitrofenol é um composto fenólico orgânico, polar, altamente tóxico, causador de efeitos nocivos à saúde, e que interfere na qualidade ambiental, por isso, deve ser removido de locais contaminados. Este composto é utilizado com frequência em processos produtivos de pesticidas, corantes sintéticos, e muitos outros produtos. Inúmeras técnicas de tratamento estão disponíveis para remoção de contaminantes em água e efluentes, e entre elas está o processo de adsorção. Com base nisso, o presente estudo buscou avaliar a remoção de pnitrofenol em soluções aquosas em sistema batelada (150 rpm e pH 6) utilizando como adsorvente lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) ativado termicamente em diferentes temperaturas. Testes preliminares indicaram que o melhor resultado foi com o lodo pirolisado a 450°C por 60 minutos. As cinéticas de adsorção foram realizadas em três concentrações (25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>) e então ajustadas aos modelos não lineares de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, e o tempo de equilíbrio para as concentrações avaliadas variou de 330 a 810 minutos atingindo uma remoção máxima de 97 % do contaminante. As isotermas de adsorção foram feitas em três temperaturas (23, 33 e 43°C) sendo ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os dados se ajustaram a ambos os modelos, os quais podem representar os dados de adsorção do p-nitrofenol no lodo. Para a obtenção dos parâmetros dos modelos cinéticos e isotérmicos, foram utilizadas cinco funções de erro. Os resultados foram promissores, mostrando que o lodo de ETA tem potencial para uso como adsorvente na remoção de p-nitrofenol.

Palavras-chave: contaminantes em água; compostos fenólicos; adsorção.

#### ABSTRACT

*P*-nitrophenol is a highly toxic, polar, organic phenolic compound that causes adverse health effects and interferes with environmental quality, especially of water, so it must be removed from contaminated sites. This compound is frequently used in the production processes of pesticides, synthetic dyes, and many other products. Numerous treatment techniques are available for removing contaminants in water and effluents, and among them is the adsorption process. Based on this, the present study aimed to evaluate the removal of p-nitrophenol in aqueous solutions in batch system (150 rpm and pH 6) using as adsorbent sludge from Water Treatment Plant (WTP) thermally activated at different temperatures. Preliminary tests indicated that the best result was with pyrolyzed sludge at 450°C for 60 minutes. Adsorption kinetics were performed at three concentrations (25, 50, and 75 mg L-1) and then fitted to pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion nonlinear models. The pseudo-second order model was the best fit to the experimental data, and the equilibrium time for the evaluated concentrations varied from 330 to 810 minutes reaching a maximum removal of 97 % of the contaminant. The adsorption isotherms were performed at three temperatures (23, 33 and 43°C) being fitted to Langmuir and Freundlich models. The data fitted both models, which can represent the adsorption data of p-nitrophenol in the sludge. Five error functions were used to obtain the parameters of the kinetic and isothermal models. The results were promising, showing that the WTP sludge has potential for use as an adsorbent for p-nitrophenol removal.

Keywords: water contaminants; phenolic compounds; adsorption.

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 MATERIAL E MÉTODOS	11
2.1 MATERIAL	11
2.2 METODOLOGIA	12
2.2.1 Caracterização do adsorvente	12
2.2.1.1 Granulometria	12
2.2.1.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)	12
2.2.1.3 Umidade	12
2.2.1.4 Matéria Orgânica	12
2.2.1.5 Sólidos Totais	13
2.2.1.6 Sólidos Fixos	13
2.2.1.7 Sólidos Voláteis	13
2.2.1.8 Análise de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	13
2.2.2 Desenvolvimento e tratamento térmico do adsorvente	14
2.2.3 Avaliação da capacidade adsortiva do lodo in natura	15
2.2.4 Avaliação da capacidade adsortiva do lodo calcinado	15
2.2.5 Determinação de <i>p</i> -nitrofenol	16
2.2.6 Estudo Cinético	16
2.2.7 Estudo de Equilíbrio Termodinâmico	16
2.3 TRATAMENTO DE DADOS	17
2.3.1 Modelos Matemáticos	17
2.3.2 Análises Estatísticas	17
3 RESULTADOS	18
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	18
3.2 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS: pH E MASSA DE ADSORVE	NTE
3.3 CINÉTICA DE ADSORCÃO	24
3.3 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE ADSORCÃO	31
4 CONCLUSÃO	35
REFERÊNCIAS	
ANEXO	41

#### 1 INTRODUÇÃO

Desde a metade do século passado é possível perceber as consequências da revolução industrial, que visa produtividade e crescimento econômico, deixando de lado a qualidade ambiental, uma vez que a contaminação de rios, vazamentos de produtos químicos nocivos, poluição do ar, entre outros estão cada vez mais presentes no dia-a-dia (Pott e Estrela, 2017).

Diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos causam a contaminação química da água, gerando como consequência, a demanda por tecnologias capazes de remover poluentes presentes em resíduos líquidos, visto que as substâncias encontradas, muitas vezes são resistentes aos métodos de degradação biológica, ou ainda, são difíceis de serem removidas de forma eficiente pelos métodos de tratamento físico-químico (Vidal et al., 2020).

Entre os resíduos acumulados no meio ambiente, encontram-se os compostos fenólicos, os quais causam efeitos nocivos à saúde, interferindo na qualidade ambiental, devido a sua alta toxicidade (An, Gao e Feng, 2012). Um composto fenólico conhecido é o *p*-nitrofenol, que pode ser utilizado em processos produtivos de pesticidas, herbicidas, inseticidas, corantes sintéticos, indústrias metalúrgicas, aço, solventes, produtos farmacêuticos, entre outros (Nakatsuji et al., 2015; Abdel-Ghani, Rawash e El-Chaghaby, 2016). Este caracteriza-se por ser um composto orgânico polar (Jing et al., 2013), não biodegradável, sendo considerado poluente tóxico prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (Zhang et al., 2012). O *p*-nitrofenol é um composto nitroaromático que possui alta estabilidade e solubilidade, sendo necessária sua detecção e remoção de locais contaminados (Tchieno e Tonle, 2018).

Várias técnicas de tratamento estão disponíveis para a remoção e recuperação de contaminantes em águas e efluentes como a neutralização/precipitação, a redução eletroquímica, a troca iônica, a separação por membranas e em específico a osmose reversa, a extração por solvente e o tratamento biológico (Santos et al., 2016). Cada uma destas técnicas apresenta vantagens e desvantagens e assim, na sua seleção, devem ser considerados parâmetros de eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impacto no meio receptor (Kelm et al., 2018). Muitas vezes esses métodos convencionais apresentam custos elevados, não sendo convenientes ou eficientes (Silva et al., 2018).

Desta forma, os processos adsortivos são altamente recomendados, uma vez que são uma técnica de separação usada para tratar águas de consumo humano ou residuais, com alta eficiência e custo relativamente baixo quando comparados a outras tecnologias, além de não gerarem subprodutos e haver a possibilidade de reutilização do material adsorvente em vários ciclos até sua saturação (Russo et al., 2016).

A adsorção é um processo de transferência de massa, onde sólidos são capazes de concentrar em sua superfície, certas substâncias presentes em fluidos líquidos ou gases. Quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será o processo, visto que componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa. Durante o processo de adsorção, identifica-se como adsorbato, a espécie que se acumula na interface do material, e adsorvente a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula (Ruthven, 1984).

Dentre os diversos adsorventes utilizados pela indústria, destacam-se a sílica gel, a alumina, as zeólitas sintéticas, o carvão ativado e diversas argilas (Aljeboree, Alshirifi, Alkaim, 2017). Entretanto, nos últimos anos o uso de subprodutos e resíduos na produção de materiais adsorventes vem ganhando visibilidade, devido à alta quantidade de resíduos gerados em outros processos, os quais, podem ter sérios problemas de disposição final (Oliveira et al., 2018).

Um resíduo que vem causando grande apreensão no momento da sua destinação final devido ao seu grande volume, é o lodo proveniente das estações de tratamento de água (ETA). O lodo é classificado como resíduo sólido e se enquadra na Classe IIA - Não Inerte (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004), sendo resultado da transformação de água bruta, em água potável para consumo humano, através dos processos de coagulação, floculação, decantação e filtração, o qual é removido com periodicidade dos decantadores e filtros, para que haja eficiência no sistema (Bitencourt et al., 2012).

O resíduo sólido oriundo de ETA contém matéria orgânica e elevado teor de umidade, que podem ser solucionados através do beneficiamento do lodo pelo tratamento térmico, como a calcinação, tornando viável a sua utilização como matéria prima para o desenvolvimento de novos subprodutos (Santos, Filho e Manzato, 2018). Uma forma de minimizar resíduos e economizar insumos, é o desenvolvimento de adsorventes a partir de subprodutos oriundos de diversos processos produtivos (Babatunde e Zhao, 2007). Dessa forma o lodo de ETA, se torna uma alternativa viável para a produção de adsorvente para o tratamento de águas de consumo humano ou residuárias.

Sendo assim, o presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento e o tratamento térmico de um material adsorvente obtido através do lodo de ETA, visando à remoção do contaminante *p*-nitrofenol de soluções aquosas sintéticas, através de processo adsortivo, buscando a aplicação em processos de tratamento de águas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

#### 2.1 MATERIAL

Os experimentos realizados para o presente trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Efluentes e Resíduos (LAER) da Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus* Erechim. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. A solução sintética de *p*-nitrofenol foi preparada a partir da dissolução do contaminante em água, na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, a qual foi utilizada em todos os experimentos. Esta concentração foi utilizada, pois pode ser considerada uma concentração existente em efluentes de processo na indústria (Torrellas et al., 2017). Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 0,5 M.

O material utilizado para desenvolver o adsorvente foi o lodo oriundo do processo de tratamento de uma ETA situada no município de Erechim/RS. Cabe destacar que na composição do lodo além da matéria orgânica e inorgânica resultante do tratamento, tem-se o polímero composto de poliacrilamida (Magnoafloc LT 20 ®) que adicionado como parte do processo de tratamento da água. A Figura 1 representa uma amostra do lodo utilizada neste estudo.

Figura 1 – Lodo bruto proveniente da ETA.



Fonte: O autor.

#### 2.2 METODOLOGIA

#### 2.2.1 Caracterização do adsorvente

Para se conhecer as características físico-químicas do lodo, foram analisados parâmetros como granulometria, potencial hidrogeniônico (pH), umidade, matéria orgânica, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis. Todas as determinações foram realizadas em triplicatas e adaptadas da metodologia de Freddo (2014). Além destas, realizou-se uma análise de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

#### 2.2.1.1 Granulometria

Para realizar a análise granulométrica do adsorvente, foi feito o peneiramento do lodo calcinado de acordo com a ABNT NBR 7181 – Versão corrigida 2 de 25 de maio de 2018.

#### 2.2.1.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Para determinação do pH, 10 g da amostra de lodo foram pesadas em um béquer de 50 mL, e então adicionou-se 25 mL de água destilada. Após isso a mistura foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro e a leitura do pH foi realizada.

#### 2.2.1.3 Umidade

Para determinação da umidade foram pesadas aproximadamente 5 g da amostra de lodo em um cadinho de porcelana. Na sequência a amostra foi levada a uma estufa onde permaneceu por 16 horas á uma temperatura entre 60 - 65 °C. Após foi retirada e deixada em um dessecador à temperatura ambiente para o esfriamento, e posterior pesagem.

#### 2.2.1.4 Matéria Orgânica

A matéria orgânica foi determinada utilizando o mesmo cadinho com a amostra usada para a determinação da umidade. Após a secagem da amostra a 60 - 65 °C, a mesma foi colocada novamente na estufa, porém á temperatura entre 100 - 110 °C por 3 horas. Posteriormente foi retirada e deixada novamente no dessecador para o resfriamento, e em seguida pesada, obtendo-se o valor  $P_1$  (g). Para determinação de  $P_2$  (g), a mesma amostra permaneceu durante 1 hora em forno mufla a 550 °C. O percentual de matéria orgânica foi determinado através da Equação (A) utilizada por Freddo (2014):

% de matéria orgânica = 
$$\frac{(P1 - P2) \times (100 - \% \text{ umidade})}{5}$$
(A)

Onde:

 $P_1 = tara + amostra.$ 

 $P_2$ = lodo a 550 °C – peso do cadinho.

#### 2.2.1.5 Sólidos Totais

A fim de determinar os sólidos totais, preparou-se um cadinho de porcelana, colocandoo na mufla a 550 °C durante 1 hora. Após foi retirado e deixado no dessecador à temperatura ambiente para esfriar, e posteriormente foi pesado. Adicionou-se aproximadamente 25 g da amostra de lodo, permanecendo 12 horas na estufa para secagem a 105 °C. Em seguida permaneceu no dessecador para ser esfriada a temperatura ambiente, e então foi pesada. Com a diferença entre a massa inicial da amostra e a massa obtida após a secagem, foi possível determinar o percentual de sólidos totais.

#### 2.2.1.6 Sólidos Fixos

A partir do resíduo obtido na determinação dos sólidos totais, foram determinados os sólidos fixos, submetendo o resíduo à calcinação por 1 hora, à temperatura de 550 °C no forno mufla. Após retirado, permaneceu no dessecador à temperatura ambiente para resfriamento e então foi pesando novamente. Para determinação dos sólidos fixos diminui-se o peso do cadinho com a amostra após a calcinação, do peso do cadinho no início do procedimento.

#### 2.2.1.7 Sólidos Voláteis

Através da diferença entre os sólidos totais e os sólidos fixos foram determinados os sólidos voláteis.

# 2.2.1.8 Análise de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada na Central Analítica e teve como objetivo permitir a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do lodo de ETA tratado termicamente, e foi realizada por meio de um espectrômetro (Shimatzu, IRTracer-100).

#### 2.2.2 Desenvolvimento e tratamento térmico do adsorvente

Com o objetivo de produzir um adsorvente eficiente, foi utilizado o processo de pirólise, o qual visa à obtenção de produtos com propriedades melhoradas e consiste em submeter o material a temperaturas relativamente baixas (Shen e Zhang, 2005).

A fim de aumentar a área superficial do material adsorvente, o lodo obtido da ETA foi calcinado em forno mufla, com o auxílio de cadinhos de porcelana, ficando exposto a diferentes temperaturas (350, 450 e 550 °C) em períodos de 30, 60 e 120 minutos, resultando em nove ensaios. Após o resfriamento das amostras, estas foram acondicionadas e permaneceram no dessecador durante o estudo. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as amostras de lodo calcinadas nas diferentes temperaturas e tempos de exposição que foram avaliadas neste estudo.

Figura 2 – Amostras de lodo calcinadas a 350°C em tempos de exposição de 30 min (A), 60 min (B) e 120 min (C).



Fonte: O autor.

Figura 3 – Amostras de lodo calcinadas a 450°C em tempos de exposição de 30 min (A), 60 min (B) e 120 min (C).



Fonte: O autor.

Figura 4 – Amostras de lodo calcinadas a 550°C em tempos de exposição de 30 min (A), 60 min (B) e 120 min (C).



Fonte: O autor.

#### 2.2.3 Avaliação da capacidade adsortiva do lodo in natura

Para avaliar a capacidade adsortiva do lodo *in natura*, realizou-se um teste preliminar, onde o lodo utilizado permaneceu em uma estufa de secagem por 24 horas à uma temperatura de 105 °C, sendo submetido a um ensaio cinético. Para o ensaio utilizou-se 1,0 g de lodo seco e 100 mL da solução sintética de *p*-nitrofenol (100 mg L<sup>-1</sup>), adicionados em um erlenmeyer, o qual ficou sob agitação de 150 rpm em temperatura ambiente de 24°C em agitador orbital (shaker). Após isso a concentração de *p*-nitrofenol foi medida via espectrofotometria segundo metodologia descrita por Al-Asheh, Banat e Masad (2004).

#### 2.2.4 Avaliação da capacidade adsortiva do lodo calcinado

Para verificar a eficiência do processo de adsorção, foi necessário determinar as melhores condições experimentais de pH e massa de adsorvente. Foram utilizadas as nove amostras de lodo já calcinadas nas condições de temperatura (350, 450 e 550 °C), ambas avaliadas em três tempos de exposição (30, 60 e 120 min).

O pH foi avaliado na faixa de 2, 4, 6, 8, 10 e 12, sendo este ajustado através da adição de soluções de NaOH e HCl 0,5 M. Para isso, foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL, 100 mL da solução sintética de *p*-nitrofenol, na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, e 1,0 g de lodo calcinado. O sistema batelada foi mantido a uma temperatura de 24°C, durante 24 horas a uma agitação de 150 rpm.

Para verificar qual a quantidade de lodo tem maior eficiência de remoção, foi realizado o teste de massa, utilizando os melhores resultados de remoção obtidos no teste de pH. Foram testadas as quantidades de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g de lodo calcinado.

Assim, como para o lodo *in natura*, a leitura da remoção do contaminante foi realizada seguindo a metodologia descrita por Al-Asheh, Banat e Masad (2004).

Após estes testes verificou-se que a melhor capacidade de adsorção ocorreu em pH 6 e utilizando uma massa de 2,0 g de adsorvente da amostra de lodo calcinado a 450 °C por 60 min.

#### 2.2.5 Determinação de *p*-nitrofenol

A análise de *p*-nitrofenol foi realizada através do método proposto por Al-Asheh, Banat e Masad (2004). O método utiliza espectrofotometria em comprimento de onda de 400 nm para obtenção das concentrações do contaminante, utilizando água destilada como branco e carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 0,5 M, na proporção 1:1, como alcalinizante, para obter uma amostra com pH entre 11 e 12.

#### 2.2.6 Estudo Cinético

As cinéticas de adsorção foram realizadas usando 100 mL de solução sintética de *p*nitrofenol, com pH 6 e 2 g de lodo calcinado em erlenmeyers com volume de 125 mL. O sistema batelada foi constantemente agitado a 150 rpm e mantido a uma temperatura de 24 °C. Três concentrações de *p*-nitrofenol foram avaliadas neste estudo (25, 50, e 75 mg L<sup>-1</sup>). Uma alíquota de 1 mL foi coletada em intervalos de tempo regulares com o auxílio de uma micropipeta para posterior leitura no espectrofotômetro. Os ensaios foram realizados com 390, 690 e 870 min de contato sólido-líquido, respectivamente para as três concentrações.

#### 2.2.7 Estudo de Equilíbrio Termodinâmico

Os estudos de equilíbrio termodinâmico foram realizados em um reator descontínuo, de modo que 2,0 g de lodo calcinado foram colocados em contato com 100 mL da solução sintética de *p*-nitrofenol, em pH 6. Para isotermas de adsorção, diferentes concentrações de *p*-nitrofenol foram preparadas (25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 e 95 mg L<sup>-1</sup>). O sistema foi agitado constantemente a 150 rpm em três temperaturas diferentes (23, 33 e 43 °C) por 330 min.

#### 2.3 TRATAMENTO DE DADOS

#### 2.3.1 Modelos Matemáticos

A quantidade de *p*-nitrofenol adsorvida no equilíbrio foi determinada através de um balanço de massa de acordo com a Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \qquad (1)$$

Onde:  $C_0$  é a concentração inicial do *p*-nitrofenol (mg L<sup>-1</sup>); *Ce* a concentração no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>); *V* o volume da solução de adsorbato (L) e *W*- massa do adsorvente (g).

Para ajustar os dados obtidos experimentalmente na adsorção de diferentes concentrações do *p*-nitrofenol no adsorvente produzido a partir do lodo, foram utilizados os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem (Lagergreen,1898), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1998). Para estudar a transferência de massa, utilizou-se o modelo da difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). Para estudo de equilíbrio termodinâmico os modelos de equilíbrio não lineares de Langmuir (1918) e Freundlich (1906) foram ajustados aos dados experimentais obtidos. As equações (2, 3, 4, 5 e 6) referentes aos modelos são apresentadas no Anexo I.

#### 2.3.2 Análises Estatísticas

Os parâmetros dos modelos que descrevem o comportamento cinético e os parâmetros das isotermas de adsorção foram ajustados primeiramente no software Statistica 12® e depois por regressão não linear usando o software Excel-2019®. Esta metodologia se baseia na obtenção dos parâmetros dos modelos aos dados experimentais considerando a minimização dos erros. Foram utilizadas as funções erros do tipo soma dos quadrados dos erros (ERRSQ), erro fracionário híbrido (HYBRID), desvio padrão de porcentagem de Marquardt's (MPSD), soma dos erros absolutos (EABS) e função de erro relativo médio (ARE), sendo estas apresentadas nas Equações (7, 8, 9, 10 e 11), respectivamente no Anexo I. Obtidos os valores dos parâmetros, avaliou-se os menores erros por meio de uma normalização das funções erros (SNE) para obter os resultados com maior precisão (Lima et al., 2012).

#### **3 RESULTADOS**

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente utilizado foi desenvolvido a partir do lodo de ETA e tratado termicamente à 450 °C. Na Tabela 1, são apresentados os resultados da caracterização físicoquímica do lodo calcinado realizada de acordo com a metodologia adaptada de Freddo (2014).

Características	
Granulometria (µm)	250
pH	7,50
Umidade (%)	70,98
Matéria orgânica total (%)	24,02
Sólidos Totais (%)	72,02
Sólidos Fixos (%)	74,51
Sólidos Voláteis (%)	2,48

Tabela 1 – Caracterização físico-química do lodo de ETA tratado à 450 °C.

Através da análise de FTIR foi possível por meio das frequências vibracionais identificar os possíveis grupos funcionais, presentes na estrutura química do material. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Análise de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do lodo tratado à 450  $^{\circ}$ C por 60 min.



Ao analisar a Figura 5 foi possível verificar um pico alargado na região de 3442,94, este pico sugere a presença de deformação axial de N-H, essas bandas ocorrem próximas a 3520 e 3400 cm<sup>-1</sup> (Silverstein, Webster e Kiemle, 2015), este pico pode estar associado a presença de estruturas poliméricas contendo o grupo amida, visto que, o lodo utilizado neste trabalho apresenta em sua composição original o composto de poliacrilamida, polímero usado para melhorar o tratamento da água. Picos nesta região também são característicos de grupos contendo com deformação axial O-H, causada por ligações de hidrogênio intermoleculares. Já o pico encontrado em 1649,14 cm<sup>-1</sup>, tem está vibração associada a deformação axial C=O, que pode sugerir a presença de grupos funcionais como: cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, halogenetos de acila, anidridos de ácidos carboxílicos, amidas e lactamas, sendo a região entre 1870-1540 cm<sup>-1</sup> (Silverstein, Webster e Kiemle, 2015).

O pico encontrado em 1041,56 cm<sup>-1</sup> sugere a presença de aminas alifáticas primarias, secundarias ou terciárias, sendo as bandas de absorção da ligação C-N não conjugada encontradas na faixa de 1250-1020 (Silverstein, Webster e Kiemle, 2015).

Segundo Cardoso et al. (2019) os picos apresentados entre 1200 e 1000 cm<sup>-1</sup> também podem representar estéreos, os quais podem estar presentes em éteres, fenóis e grupos hidroxila. Ainda verificou-se que a presença de picos entre 1300-900 cm<sup>-1</sup> indicam a formação de grupos oxigenados e estruturas contendo ligações N-O resultantes da degradação térmica da matéria orgânica (Cardoso et al., 2019). Além disso, segundo Zhu et al (2012) as bandas entre 1200-1000 cm<sup>-1</sup> representam alongamentos vibracionais C-O. Já segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2015), bandas de anidridos cíclicos podem ser encontradas em torno de 952-909 cm<sup>-1</sup>.

Cabe destacar que a análise do espectro FTIR sugere a presença de grupos funcionais polares, o que explica a remoção eficiente do contaminante *p*-nitrofenol, visto que este se trata também de um composto polar, assim pode estar ocorrendo interação química entre as

moléculas do contaminante e estes grupos superficiais presentes no material adsorvente produzido a partir de lodo de ETA.

# 3.2 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS: pH E MASSA DE ADSORVENTE

O pH da solução é um fator muito importante, pois é ele que regula as características de adsorção, visto que o pH tem a capacidade de alterar a carga superficial do adsorvente e a especiação de solutos (Tang et al., 2019). Portanto o pH foi uma das variáveis avaliadas neste estudo. Nas Figuras 6, 7 e 8 são apresentados os resultados de remoção de *p*-nitrofenol em função dos pHs (2, 4, 6, 8, 10 e 12), utilizando as diferentes amostras de lodo calcinadas como adsorvente.

Figura 6 – Efeito do pH na remoção de *p*-nitrofenol utilizando o lodo calcinando a 350 °C com tempo de calcinação de 30, 60 e 120 min (1 g, 24 °C, 150 rpm, 24 h).



Figura 7 – Efeito do pH na remoção de *p*-nitrofenol utilizando o lodo calcinando a 450 °C com tempo de calcinação de 30, 60 e 120min (1 g, 24 °C, 150 rpm, 24 h).



Figura 8 – Efeito do pH na remoção de p-nitrofenol utilizando o lodo calcinando a 550 °C com tempo de calcinação de 30, 60 e 120 min (1 g, 24 °C, 150 rpm, 24 h).



Foi verificado que além do pH da solução sintética de *p*-nitrofenol, a temperatura de calcinação e o tempo de tratamento térmico também influenciaram na remoção do contaminante. Sendo assim, na Figura 6, que apresenta os resultados da remoção utilizando a

amostra de lodo calcinada a 350 °C, na qual a maior remoção (75,13%) ocorreu em pH 6, com o tempo de calcinação do lodo de 120 min.

Na Figura 7, que apresenta os resultados da remoção utilizando a amostra de lodo calcinada a 450 °C, a remoção de 69,19% foi observada também em pH 6, mas no tempo de calcinação de 60 min. Já na Figura 8, são apresentados os dados de remoção para a amostra de lodo calcinada a 550 °C, verificando-se que a melhor remoção foi de 64,20% e ocorreu em pH 8. Na faixa de pH igual a 6 a remoção foi semelhante (62,47%), portanto, a faixa de pH escolhida para dar seguimento nos próximos testes deste estudo foi o pH=6. Uma vez que o pH natural da solução de *p*-nitrofenol (5,5) é próximo deste valor, e assim um ajuste não se faria necessário, tornando o processo economicamente viável em escala industrial (Silva, 2020).

Para a execução do teste de massa, foram selecionadas as amostras de lodo calcinadas que apresentaram melhor remoção no estudo do pH (350 °C por 120 min; 450 °C por 60 min e 550 °C por 30 min). Nas Figuras 9, 10 e 11 são apresentados os resultados de remoção de *p*-nitrofenol em função da massa de lodo calcinada utilizada (0,5, 1,0, 1,5 e 2,0g).

Figura 9 – Teste de massa com a amostra de lodo calcinada a 350 °C por 120 min. (pH 6, 24 °C, 150 rpm, 24 h).



Figura 10 – Teste de massa com a amostra de lodo calcinada a 450 °C por 60 min. (pH 6, 24 °C, 150 rpm, 24 h).



Figura 11 – Teste de massa com a amostra de lodo calcinada a 550 °C por 30 min. (pH 6, 24°C, 150 rpm, 24 h).



Através das Figuras 9, 10 e 11 pode-se se perceber que ambos os adsorventes proporcionaram a remoção do *p*-nitrofenol, sendo que os ensaios das três amostras de lodo calcinado apresentaram maior eficiência de remoção utilizando 2,0 g de adsorvente, visto que uma maior massa apresenta maior área superficial e consequentemente maior número de sítios ativos para a adsorção, e por isso melhores resultados. Diante disso, essa quantidade de

adsorvente foi utilizada para a realização dos ensaios cinéticos e de equilíbrio termodinâmico, visto que, Kulman (2019) em seu estudo utilizou esta mesma massa, obtendo resultados significativos.

# 3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético tem o objetivo de demonstrar os mecanismos de transferência de massa que controlam a adsorção de *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA calcinado a temperatura de 450 °C. Para isso, foram utilizados dois modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os dois modelos se ajustaram bem aos dados experimentais. Os parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com os respectivos valores dos erros normalizados (SNE) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudosegunda ordem com os respectivos valores dos erros normalizados (SNEs) para a adsorção de *p*nitrofenol nas concentrações 25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup> (2 g, 150 rpm, 24 °C, pH 6 e 330 min).

	ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS		
Concentração do <i>p</i> -nitrofenol 25mg L <sup>-1</sup>							
		q <sub>e exp</sub> : 1,25 m	g g <sup>-1</sup>				
Pseudo-primeira or	·dem						
$q_{e}(mg g^{-1})$	1,1700	1,0000	0,8300	0,9000	1,3100		
$K_{1}(\min^{-1})$	0,0113	0,0250	0,0506	0,0471	0,0072		
SNE	3,6302	3,4952	4,2138	3,8584	3,9988		
Pseudo-segunda or	dem						
$q_{e}(mg g^{-1})^{-1}$	1,3300	1,1400	0,9600	1,0000	1,4500		
$K_{2}(min^{-1})$	0,0123	0,0274	0,0563	0,0514	0,0091		
SNE	3,8938	3,5377	4,2460	3,9958	4,1346		
	Concentra	nção do <i>p</i> -nitro	ofenol 50 mg	L <sup>-1</sup>			
		q <sub>e exp</sub> : 2,57 m	g g <sup>-1</sup>				
Pseudo-primeira or	·dem						
$q_e (mg g^{-1})$	2,2500	2,0600	1,8000	2,0500	2,3300		
$K_1(\min^{-1})$	0,0128	0,0239	0,0396	0,0270	0,0107		
SNE	4,0470	3,6726	4,4191	3,6685	4,2204		
Pseudo-segunda ordem							
$q_e (mg g^{-1})$	2,510	2,2900	2,0300	2,2900	2,5800		
$K_2 (min^{-1})$	0,0075	0,0130	0,0225	0,0126	0,0072		
SNE	4,1717	3,7880	4,6784	3,7802	4,1822		

Concentração do *p*-nitrofenol 75 mg L<sup>-1</sup> q<sub>e exp</sub>: 3,70 mg g<sup>-1</sup>

Pseudo-primeira ordem						
$q_e(mg g^{-1})$	3,1700	2,9900	2,7000	2,8700	3,1800	
$K_1(\min^{-1})$	0,0111	0,0185	3,0311	0,0329	0,0095	
SNE	4,0108	3,6479	4,3249	4,2643	4,2432	
Pseudo-segunda ordem						
$q_e (mg g^{-1})^{-1}$	3,5600	3,3100	3,0300	3,0800	3,5300	
$K_2 (min^{-1})$	0,0043	0,0071	0,0115	0,0115	0,0044	
SNE	4,2100	3,7752	4,4024	4,3074	4,1471	

Nas Figuras 12, 13 e 14 são apresentados os ajustes das cinéticas de adsorção de *p*nitrofenol para as três concentrações.

Figura 12 – Cinética de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 25 mg  $L^{-1}$  ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (2 g, 24 °C e 150 rpm).



Figura 13 – Cinética de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 50 mg  $L^{-1}$  ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (2 g, 24 °C e 150 rpm).



Figura 14 – Cinética de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 75 mg  $L^{-1}$  ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (2 g, 24 °C e 150 rpm).



Analisando a Tabela 2 e as Figuras 12, 13 e 14 pode-se perceber que os erros normalizados (SNEs) foram muito próximos para os dois modelos, entretanto, o modelo cinético pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para as concentrações de 25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>, visto que, a quantidade adsorvida de *p*-nitrofenol no equilíbrio foi mais próxima da quantidade adsorvida experimentalmente .

O modelo cinético pseudo-segunda ordem prevê a adsorção do contaminante em pelo menos dois sítios ativos, e é governado por ligações químicas extremamente fortes e difíceis de serem rompidas (Prajapati e Mondal, 2020).

Em vários trabalhos da literatura sobre adsorção de *p*-nitrofenol o modelo cinético pseudo-segunda ordem é o que geralmente melhor representa os dados experimentais (Khenniche e Benissad-Aissani, 2010; Kilic, Apaydin-Varol e Pütün, 2011; Zhou et al., 2013; Shen et al., 2015). O modelo pseudo-segunda ordem remete que a etapa limitante do processo é a quimiossorção, envolvendo forças eletrostáticas de interação e de compartilhamento de elétrons de valência entre o adsorvente e o adsorbato (Ho et al., 2000).

Observando-se o comportamento da adsorção ao longo do tempo, pode-se dizer que para a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> o equilíbrio foi atingido em 330 min, alcançando uma remoção de 92,63%. Para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, o equilíbrio foi atingido em 570 min e obteve-se uma remoção de 95,66%. Para a concentração de 75 mg L<sup>-1</sup> o equilíbrio foi atingido em 810 minutos e uma remoção de 97,04% foi alcançada. Estes resultados podem ser considerados promissores quando comparados aos de Tor et al., (2006), que avaliaram a adsorção de compostos fenólicos utilizando como adsorvente lama vermelha neutralizada, nas concentrações de 5, 60, 120 e 200 mg L<sup>-1</sup>, mas em condições diferentes, 700 rpm para agitação, 8 g de adsorvente, pH 6 e uma temperatura de 25 °C, e obtiveram um tempo de equilíbrio de 600 min.

Outro apontamento importante a ser realizado é a redução da velocidade de adsorção (k<sub>2</sub>) conforme aumenta-se a concentração do contaminante, isso ocorreu pelo fato de o equilíbrio cinético levar mais tempo para ser alcançado e porque os adsorbatos são adsorvidos mais lentamente em concentrações mais altas, principalmente no final do processo, levando numa média de velocidade menor em altas concentrações (Ruthven, 1984).

A cinética de adsorção ainda foi avaliada utilizando o modelo de Weber e Morris (1963), que explica a difusão intrapartícula, onde a transferência de massa ocorre da fase fluida das moléculas do contaminante para a fase sólida do adsorvente. Esse modelo apresenta a remoção do adsorbato variando com a raiz quadrada do tempo, e é determinante para a velocidade. As Figuras 15, 16 e 17 representam os dados cinéticos da adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA nas concentrações de 25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, ajustadas ao modelo de difusão intrapartícula.

Figura 15 – Dados cinéticos de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> ajustados ao modelo de difusão intrapartícula (2 g, 24 °C e 150 rpm).



Figura 16 – Dados cinéticos de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> ajustados ao modelo de difusão intrapartícula (2 g, 24 °C e 150 rpm).



Figura 17 – Dados cinéticos de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 75 mg  $L^{-1}$  ajustados ao modelo de difusão intrapartícula (2 g, 24 °C e 150 rpm).



Como pode-se observar nas figuras acima, o processo de adsorção pode ser divido em três estágios. O primeiro estágio, foi obtido em 20, 30 e 20 minutos, respectivamente, para as concentrações de 25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>. Este estágio corresponde a transferência de massa externa, onde a velocidade e a taxa de adsorção são maiores devido a presença de sítios ativos e grupos funcionais de superfície. Outros fatores que ainda influenciam a transferência de massa externa são a concentração e a agitação, dessa forma, a maior concentração de *p*-nitrofenol nesse estágio inicial foi capaz de acelerar a difusão para a superfície sólida (Nascimento et al., 2014).

O segundo estágio foi estabelecido em, 240 minutos para a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup>, 270 minutos para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e 210 minutos para a concentração de 75 mg L. Nesse estágio ocorre a adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante da adsorção (Silva et al., 2015). Ainda existe a presença de sítios ativos disponíveis para a adsorção, embora muitos já tenham sido preenchidos no estágio anterior.

Já o terceiro estágio corresponde ao estágio de equilíbrio, onde a velocidade de adsorção começa a diminuir devido às baixas concentrações do adsorbato na fase líquida (Nascimento et al., 2014).

Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula. A constante  $k_{id}$  (min<sup>-1</sup>) representa a velocidade de difusão nos poros, enquanto a constante C (mg g<sup>-1</sup>) está relacionada com a espessura da camada limite.

O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possui coeficiente linear igual à zero, ou seja, o segmento de reta corta a origem, então a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção (Nascimento

et al., 2014). Sendo assim, pode-se dizer que nesse estudo a difusão intrapartícula não foi totalmente controladora do processo e outros mecanismos, como a adsorção superficial externa e o equilíbrio de adsorção estão envolvidos no processo (Tang et al., 2019).

Analisando a Tabela 3, observa-se que os valores da velocidade de difusão intrapartícula ( $k_{id}$ ) foram maiores para primeira etapa, onde o SNE foi menor, indicando que a adsorção é governada pela transferência de massa na superfície e nos macroporos do adsorvente desenvolvido. Isso acontece devido ao tamanho da partícula do adsorvente ser muito pequena (da ordem de 250 µm), diminuindo a possibilidade de micro porosidade quando se compara a um carvão ativado. Prova disto é o curto tempo de equilíbrio nas cinéticas de adsorção. Observa-se também que a velocidade de adsorção intrapartícula aumentou com o aumento da concentração de *p*-nitrofenol. Isso acontece quando existe uma maior força motriz, promovendo um maior potencial para transferência de massa. Neste caso a constante C, que está relacionada com a espessura da camada limite e representa a resistência á transferência de massa no filme, aumenta com o aumento da concentração. Quanto maior a concentração, menor é a quantidade de poros disponíveis para adsorção no final do processo, onde acontece a difusão intrapartícula, e maior é a competição pelas moléculas ainda resultantes promovendo assim uma maior resistência à transferência de massa (Feng et al., 2011; Weng, Lin, Tzeng, 2009).

	ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS		
Concentração do <i>p</i> -nitrofenol 25mg L <sup>-1</sup>							
1º estágio (R <sup>2</sup> : 0,	9879)						
$K_{id}$ (min <sup>-1</sup> )	0,0900	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000		
$C (mg g^{-1})$	0,0295	0,0082	0,0000	0,0000	0,0069		
SNE	4,8066	4,4538	4,4817	4,4606	4,4631		
2º estágio (R <sup>2</sup> : 0,	9896)						
$K_{id}$ (min <sup>-1</sup> )	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060		
$C(mg g^{-1})$	0,0519	0,0715	0,0892	0,1059	0,1059		
SNE	4,6883	4,5199	4,5710	4,6461	4,6461		
3º estágio (R <sup>2</sup> : 0,	9844)						
$K_{id}$ (min <sup>-1</sup> )	0,0300	0,0300	0,0300	0,0300	0,0300		
$C (mg g^{-1})$	0,5863	0,5880	0,5998	0,5927	0,5927		
SNE	4,2504	4,2516	4,2542	4,7288	4,7288		
Concentração do <i>p</i> -nitrofenol 50 mg L <sup>-1</sup>							
1º estágio (R <sup>2</sup> : 0,	9444)						
$K_{id}(min^{-1})$	0,1278	0,1248	0,1214	0,1212	0,1256		
$C (mg g^{-1})$	0,2219	0,2303	0,2391	0,2388	0,2388		
SNE	4,8193	4,8318	4,8771	4,8435	4,7408		
2º estágio (R <sup>2</sup> : 0,	9947)						

Tabela 3 – Parâmetros obtidos do modelo de difusão intrapartícula com os respectivos valores dos erros normalizados para a adsorção de *p*-nitrofenol nas concentrações de 25, 50 e 75 mg L<sup>-1</sup>.

$K_{id}$ (min <sup>-1</sup> )	0,0988	0,0980	0,0974	0,0948	0,0948
$C (mg g^{-1})$	0,3742	0,3829	0,3899	0,4101	0,4101
SNE	4,2196	4,1151	4,0725	4,7849	4,7845
3º estágio (R <sup>2</sup> : 0,9535)					
$K_{id}(min^{-1})$	0,0640	0,0645	0,0650	0,0637	0,0637
$C (mg g^{-1})$	0.8954	0,8833	0,8721	0,8951	0,8951
SNE	4,9040	4,8891	4,8827	4,9282	4,9282
	Concentra	ção do <i>p</i> -nitrof	enol 75 mg L <sup>-</sup>	1	
1º estágio (R <sup>2</sup> : 0,9960)					
$K_{id}(min^{-1})$	0,2400	0,2400	0,2400	0,2300	0,2300
$C (mg g^{-1})$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0200	0,0182
SNE	4,7081	4,6927	4,7019	4,8300	4,8224
2º estágio (R <sup>2</sup> : 0,9928)					
$K_{id}(min^{-1})$	0,1500	0,1600	0,1600	0,1600	0,1600
$C (mg g^{-1})$	0,3975	0,3696	0,3418	0,2862	0,2993
SNE	4,3222	4,2543	4,3581	4,4643	4,5278
3º estágio (R <sup>2</sup> : 0,9837)					
$K_{id}(min^{-1})$	0,0800	0,0800	0,0800	0,0800	0,0900
$C (mg g^{-1})$	1,2026	1,2295	1,2565	1,2193	1,1296
SNE	4,7236	4,7377	4,7810	4,8373	4,9022

# 3.3 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO

As isotermas de equilíbrio de adsorção do *p*-nitrofenol foram realizadas nas concentrações de 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 e 95 mg L<sup>-1</sup>, em diferentes temperaturas 23, 33 e 43 °C, por 330 min. Estas mostram o comportamento entre a quantidades de contaminante adsorvido ( $q_e$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) em solução. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para avaliar qual descreve melhor o comportamento experimental. As Figuras 20, 21 e 22 representam os dados termodinâmicos da adsorção de *p*-nitrofenol em adsorvente de lodo de ETA calcinado a 450 °C, ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros isotérmicos dos modelos não lineares com os respectivos valores dos erros normalizados (SNE) são apresentados na Tabela 4.

Figura 20 – Isoterma de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 23 °C, ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich (2 g, 150 rpm, 330 min, pH 6).



Figura 21 – Isoterma de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 33 °C, ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich (2 g, 150 rpm, 330 min, pH 6).



Figura 22 – Isoterma de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 43 °C, ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich (2 g, 150 rpm, 330 min, pH 6).



Tabela 4 – Parâmetros dos modelos das isotermas não lineares de Langmuir e Freundlich com os respectivos valores da função erro para a adsorção de *p*-nitrofenol nas temperaturas de 23, 33 e 43 °C (2 g, 150 rpm, 330 min, pH 6).

	ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
	Temp	eratura 23 °	С		
Langmuir					
$q_e(mg g^{-1})$	2,4900	2,4900	2,6700	2,0300	2,8900
$K_L (L mg^{-1})$	0,0899	0,0752	0,0642	0,1214	0,0605
SNE	3,6495	3,5352	3,7134	5,0000	3,5316
Freundlich					
$K_{\rm F}({\rm mg \ g}^{-1})^{1/{\rm nf}})$	0,6400	0,5200	0,4300	0,4100	1,0800
n <sub>F</sub>	0,2946	0,3477	0,3971	0,4321	0,1348
SNE	3,7340	3,6590	3,9051	3,7604	4,9684
	Temp	eratura 33 °	С		
Langmuir					
$q_e(mg g^{-1})$	4,0800	3,9300	3,7100	3,7200	3,7300
$K_L (L mg^{-1})$	0,0347	0,0368	0,0408	0,0437	0,0434
SNE	4,7865	4,7651	4,8983	4,7445	4,7426

Freundlich					
$K_{\rm F} ({\rm mg \ g}^{-1} ({\rm mg \ L}^{-1})^{1/{\rm nf}})$	0,3700	0,3700	0,3800	0,4800	0,4800
n <sub>F</sub>	0,5068	0,5015	0,4882	0,4273	0,4273
SNE	4,7526	4,7030	4,6847	4,6584	4,6584
	Temp	eratura 43 °C	C		
Langmuir					
$q_e (mg g^{-1})$	2,9300	2,8700	2,6900	2,1500	2,9300
$K_L (L mg^{-1})$	0,0501	0,0489	0,0526	0,097	0,0508
SNE	4,4481	4,4616	4,5770	4,7919	4,4510
Freundlich					
$K_{\rm F} ({\rm mg \ g}^{-1} ({\rm mg \ L}^{-1})^{1/{\rm nf}})$	0,4100	0,3600	0,3400	0,3800	0,3300
n <sub>F</sub>	0,4186	0,4438	0,4504	0,4026	0,5023
SNE	4,3335	4,2193	4,3563	4,8149	4,6724

Como pode-se observar através dos resultados, os dois modelos obtiveram bons ajustes, porém com base na metodologia de regressão não linear e de minimização das funções erros, para a temperatura de 23 °C o menor SNE foi obtido para o modelo de Langmuir. Já para as temperaturas de 33 e 43 °C o menor erro foi obtido para o modelo de Freundlich. Desta forma, podemos inferir que os dois modelos podem ser utilizados para representar os dados das isotermas de adsorção do *p*-nitrofenol no adsorvente de lodo de ETA.

O modelo de isoterma de Freundlich pressupõe que a adsorção pode ocorrer através de várias camadas, em vez de uma única camada, sugerindo que os sítios ativos adsorvem na parte externa e interna do adsorvente. A equação de Freundlich tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos e há indicações de que a isoterma está ligada a interações de natureza física (Freundlich, 1906). Já o modelo de Langmuir, descreve que a adsorção ocorre em superfícies homogêneas, e possui um número finito de sítios ativos idênticos, onde a formação de uma monocamada saturada de moléculas de adsorbato sobre a superfície do adsorvente representa adsorção máxima (Salam et al., 2011). Para definir se a adsorção é favorável ou não, utiliza-se o fator de separação (K<sub>L</sub>) que descreve o equilíbrio (Nascimento et al., 2014).

Observando os resultados da Tabela 4, pode-se dizer que a adsorção diminui com o aumento da temperatura, indicando um processo exotérmico, liberando calor durante a adsorção. Este comportamento do ponto de vista de aplicabilidade é significativo, pois mostra que o processo de adsorção de *p*-nitrofenol pode ser conduzido em temperatura ambiente. A constante  $n_F$ , está relacionada com a intensidade de adsorção e, observando os valores da Tabela 4, verifica-se que ela está dentro da faixa de 1 a 10, e o valor de K<sub>L</sub> encontra-se entre 0

e 1, sendo assim a adsorção pode ser considerada favorável para todas as temperaturas (Silva et al., 2015).

Comparando os resultados deste estudo que apresentou valores de  $q_e$  (2,89, 3,73 e 2,93 mg g<sup>-1</sup>), ao estudo de Liu et al (2012), resultados promissores foram alcançados, uma vez que são utilizadas diferentes condições (0,5 mg g<sup>-1</sup> de lodo, por 280 minutos, e outro contaminante a diferentes concentrações variando de 10 a 140 mg L<sup>-1</sup>).

# 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um adsorvente a partir do lodo de ETA, que foi tratado termicamente e se mostrou eficiente na remoção de *p*-nitrofenol de soluções aquosas sintéticas. Na ativação térmica o melhor resultado foi o lodo pirolisado a 450 °C por 60 minutos. O processo adsortivo não dependeu do pH da solução, possibilitando o uso do pH natural da solução.

A caracterização do lodo tratado termicamente a 450 °C, mostrou a possível presença de diferentes grupos funcionais polares na superfície do material adsorvente, o que favorece o processo de adsorção do contaminante em estudo.

A cinética se mostrou favorável e o tempo de equilíbrio foi de 330 min para a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup>; 570 min para a concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e 810 minutos para a concentração de 75 mg L<sup>-1</sup>. O modelo cinético que representou os dados experimentais foi o pseudo-segunda ordem e o estudo da difusão intrapartícula indicou que a difusão nos poros faz parte do processo. Já o estudo das isotermas revelou que ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) podem representar os dados de adsorção do *p*-nitrofenol no lodo.

Assim através dos resultados de adsorção obtidos na utilização do adsorvente desenvolvido a partir do lodo de ETA tratado termicamente nas condições apresentadas, verifica-se um potencial de aplicação deste adsorvente calcinado a 450 °C por 60 min para o tratamento de águas ou efluentes contaminados com compostos fenólicos como o *p*-nitrofenol.

## REFERÊNCIAS

- Aljeborre, A.M., Alshirifi, A.N., Alkaim, A. F., 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. Arabian Journal of Chemistry, 10. 3381–3393. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020
- Adbel-Ghani, N.T., Rawash, E.S.A., El-Chaghaby, G.A., 2016. Equilibrium and kinetic for the adsorption of p-nitrophenol from wastewater using olive cake based activated carbon. Global Journal of Environmental Science and Management. 2, 11-18. 10.7508/gjesm.2016.01.002
- Al-Asheh, S., Banat, F., Masad, A., 2004. Kinetics and Equilibrium Sorption Studies of 4-Nitrophenol on pyrolyzed and activated oil shale residue. Environmental Geology. 45, 1109-1117. 10.1007/s00254-004-0969-4
- An, F.Q., Gao, B.J., Feng, X.Q., 2012. Binding and recognition ability of moleculary imprinted polymer toward p-nitrophenol. Journal of Applied Polymer Science. 125, 2549-2555. https://doi-org.ez372.periodicos.capes.gov.br/10.1002/app.36403
- Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 2004. NBR 10004: Resíduos sólidos -Classificação. Rio de Janeiro.

- Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, 2018. NBR 7181: Solo Análise granulométrica. Rio de Janeiro.
- Babatunde, A.O., Zhao, Y.Q., 2007. Constructive Approaches Toward Water Treatment Works Slude Management: Na International Review of Beneficial Reuses. Critical Reviews in Evironmental Science and Technology. 37, 129-164. http://dx.doi.org/10.1080/10643380600776239
- Bittencourt, S., Serrat, B.M., Aisse, M.M., Marin, L.M.K. de S., Simão, C.C., 2012. Aplicação de lodos de estações de tratamento de esgoto em solo degradado. Engenharia Sanitária e Ambiental. 17. https://doi.org/10.1590/S1413-41522012000300008
- Cardoso, C.M.M., Zaverize, D.G., Lago, P.de A., Pedroza, M.M., Brum, S.S., Mendonça, A.R.V., 2019. Evaluating adsorbent properties of drinking water treatment plant sludge-based carbons activated by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH: a low-cost material for metal ion remediation. SN Applied Ssciences. 1, 686. https://doi.org/10.1007/s42452-019-0709-8
- Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr, P.G., Yang, L., 2011. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material - Sesame hull (Sesamum indicum L.). Bioresource Technology. 102, 10280-10285. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.090
- Freddo, A., 2014. Caracterização físico-química de lodo proveniente de duas Estações de Tratamento de Esgoto da região oeste do Paraná. Universidade Federal do Paraná.
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry. 40, 1361-1368.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. Canadian Journal of Chemical Engineering. 76, 822-827. https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419
- Ho, Y.S., Mackay, G., Wase, D.A.J., Forster, C.F., 2000. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. Adsorption Science & Technology. 18, 639-650. https://doi.org/10.1260/0263617001493693
- Jing, Q., Yi, Z., Lin, D., Zhu, L., Yang, K., 2013. Enhanced sorption of naphthalene and pnitrophenol by Nano-SiO<sub>2</sub> modified with a cationic surfactant. Water Research. 47, 4006-4012. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.057
- Kelm, M.A.O., Silva Junior, M.J., Holanda, S.H.B., Arauko, C.M.B., Motta Sobrinho, M.A., Assis Filho, R.B., 2018. Remoção de corante azo através de adsorção comm carvão produzido por gaseificação de retalhos de madeira. In: XII Encontro Brasileiro Sobre Adsorção. Anais.
- Khenniche, L., Benissad-Aissani. F., 2010. Adsorptive Removal of Phenol by Coffee Residue Activated Carbon and Commercial Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. Journal of Chemical & Engineering Data. 55, 4677-4686. https://pubs-acs-org.ez372.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/je100302e

- Kilic, M., Apaydin-Varol, E., Pütün, A.E., 2011. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Journal of Hazardous Materials. 189, 397-403. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.051
- Kulman, R.X., 2019. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado a partir de lodo de estação de tratamento de água. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Engenharia da Universidade Federal do Pampa.
- Lagergreen, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens handlingar. 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases and vapors on plane surfaces. Journal of the American Chemical Society. 345, 1361–1368. https://doi.org/10.1021/ja01340a008
- Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Santos, G.C., Raulino, G.S.C., Nascimento, R.F., 2012. Estimativa de parâmetros de isotermas de equilíbrio de adsorção por análise de regressão nãolinear. In: LIV Congresso Brasileiro de Química. Recife. Anais.
- Liu, D., Tao, Y., Li, K., Yu, J., 2012. Influence of the presence of three typical surfactants on the adsorption of nickel (II) to aerobic activated sludge. Biosource Technology. 126, 56-63. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.025
- Nakatsuji, Y., Salehi, Z., Kawase, Y., 2015. Mechanisms for removal of *p*-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron. Journal of Environmental Management. 152,183-191. https://doiorg.ez372.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jenvman.2015.01.012
- Nascimento, R.F. do, de Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D. de Q., Raulino, G.S.C., 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária, Fortaleza.
- Oliveira, F.M. de., Coelho, L.M., Melo, E.I., 2018. Avaliação de processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. Revista Matéria. 22. https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0557
- Pott, C.M., Estrela, C.C., 2017. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. Estudos Avançados. 31. https://doi.org/10.1590/s0103-40142017.31890021
- Prajapati, A.K., Mondal, M.K., 2020. Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell. Journal of Molecular Liquids. 307, 112949. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112949
- Russo, V., Masiello, D., Trifuoggi, M. Di Serio, M., Tesser, R., 2016. Design of an adsorption column for methylene blue abatement over silica: From batch to continuous modeling. Chemical Engineering Journal. 302, 287–295. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.020

- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons, New York.
- Salam, O. E. A., Reiad, N. A., Elsfafei, M. M., 2011. A study of removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorvents. Journal of Advanced Research. 2, 297-303. https://doi.org/10.1016/j.jare.2011.01.008
- Santos, G.Z.B., Filho, J.A.M., Manzato, L., 2018. Proposta de uma cerâmica obtida por meio de geopolimerização de lodo de ETA calcinado. Cerâmica. 64. https://doi.org/10.1590/0366-69132018643702353
- Santos, M. M., Brehem, F., Filippe, T. C., Knapik, H. G., Azevedo, J. C. R. 2016. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. Brazilian Journal of Water Resources. 21. https://doi.org/10.1590/2318-0331.011616018
- Shen, H., Zhu, G., Yu, W., Wu, H., Ji, H., Shi, H., She, Y., Zheng, Y., 2015. Fast adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solution using β-cyclodextrin grafted silica gel. Applied Surface Science. 356, 1155-1167. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.203
- Shen, L., Zhang, D., 2005. Pirólise a baixa temperatura de lodo de esgoto e lixo putrescível para produção de óleo combustível. Combustível. 84, 809-815. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.024
- Silva, D.J.B.de., 2020. Remoção de *p*-nitrofenol por processos adsortivos utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais (caroço de pêssego e coroa de abacaxi). Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul.
- Silva, R., T., Dervanoski, A., Haupenthal, L., D., Souza, S., Souza, A., Luz., C., 2015. Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. Engenharia Sanitária Ambiental. 20, 653-663. https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020040112681
- Silva, T., Barboza, C., Gama, B., Nascimento, G., Duarte, M., 2018. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. Revista Matéria. 23. https://doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0283
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle., D.J., 2015. Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos. Ed. LTC, 7ª edição, RJ.
- Tang, Y., Zhao, Y., Lin, T., Li, Y., Zhou, R., Peng, Y., 2019. Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H3PO4- modified corn stalks. Journal of Environmental Chemical Engineering. 7, 103398. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103398

- Tchieno, F.M.M., Tonle, I.K., 2018. *p*-Nitrophenol determination and remediation: an overview. Reviews in Analytical Chemistry. 37, 20170019. 10.1515/revac-2017-0019
- Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M.E., Ersoz, M., 2006. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. Journal of Colloid and Interface Science. 300, 498-503. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.054
- Torrellas, S.Á., Martinez, M.M., Gomes, H.T., Ovejero, G., García, J., 2017. Enhancement of p-nitrophenol adsorption capacity through N<sub>2</sub>-thermal-based treatment of activated carbons. Applied Surface Science. 414, 424-434. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.054
- Vidal, C.B., França, A.M. de M.; de Lima, A.C.A., Raulino, G.C., Melo, D. de Q., do Nascimento, R.F., 2020. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária, Fortaleza.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption carbon from solutions. Journal Sanitary Engeering Division. 89, 31-60.
- Weng, C.H., Lin, Y.T., Tzeng, T.W., 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. Journal Hazardous Materials. 170, 417-424. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.080
- Zhang, A., Wang, N., Zhou, J., Jiang, P., Liu, G., 2012. Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of *p*-nitrophenol in water using acid-actived fly ash. Journal of Hazardous Materials. 201-202, 68-73. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.033
- Zhu, L., Qi, H., Lv, M., Kong, Y., Yu, Y., Xu,, X., 2012. Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies. Science Direct. 124, 455-459. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.059
- Zhou, J., Wang, L., Zhang, Z., Yu, J., 2013. Facile synthesis of alumina hollow microspheres via trisodium citrate-mediated hydrothermal process and their adsorption performances for p-nitrophenol from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science. 94, 509-514. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.050

## ANEXO

ANEXO I – Equações utilizadas para estimar os parâmetros cinéticos e isotérmicos da adsorção de *p*-nitrofenol em lodo de ETA calcinado.

$q_t = q_e \times [1 - \exp(-k_1 \times t)]$	(2)
$q_{t} = \frac{q_{e}^{2} \times k_{2} \times t}{k_{2} \times q_{e} \times t + 1}$	(3)
$q_t = k_{id} \times \sqrt{t} + C$	(4)
	$q_{t} = q_{e} \times [1 - \exp(-k_{1} \times t)]$ $q_{t} = \frac{q_{e}^{2} \times k_{2} \times t}{k_{2} \times q_{e} \times t + 1}$ $q_{t} = k_{id} \times \sqrt{t} + C$

Langmuir	$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$	(5)
Freundlich	$q_e = K_{F \times} C_e^{\frac{1}{nF}}$	(6)
Soma dos quadrados dos erros	$ERRSQ = \sum_{i=1}^{p} (q_{e exp} - q_{cal})^{2}$	(7)
Erro fracionário híbrido	$HYBRID = \frac{100}{p-n} \sum_{i=1}^{p} \left[ \frac{(q_e - q_{cal})}{q_e} \right]^2$	(8)
Desvio padrão de porcentagem de Marquardt's	$MPSD = \left(\frac{q_{eexp} - q_{cal}}{q_{eexp}}\right)^2$	(9)
Soma dos erros absolutos	$EABS = \sum_{i=1}^{p}  q_{cal} - q_{eexp} $	(10)
Função de erro relativo médio	$ARE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^{n} \left  \frac{q_{eexp} - q_{cal}}{q_{eexp}} \right $	(11)

Onde: qt - quantidade do adsorbato adsorvido (mg g<sup>-1</sup>) no tempo t; qe - quantidade de adsorbato adsorvido (mg g<sup>-1</sup>) no equilíbrio; t - tempo (min);  $k_1$  - constante da cinética de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>);  $k_2$  - constante da cinética de pseudo-segunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>);  $k_{id}$  - constante de difusão intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>); C - constante relacionada a espessura da camada limite (mg g<sup>-1</sup>); qm - quantidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  - constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  $K_F$  - constante de Freundlich (mg g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup>) <sup>-1/n</sup>);  $n_F$  - constante relacionada com a intensidade de adsorção (adimensional);  $q_{e exp}$  - quantidade de adsorbato adsorvido experimentalmente (mg g<sup>-1</sup>);  $q_{cal}$  - capacidade de adsorção estimada pelo modelo (mg g<sup>-1</sup>); n - número de experimentos realizados; p - número de parâmetros do modelo.