

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA**

**SAMARA GRACIELA DE FARIA**

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO LODO SECUNDÁRIO DE  
ESGOTO SANITÁRIO COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA  
REMOÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 EM COLUNA DE  
LEITO FIXO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2019**

**SAMARA GRACIELA DE FARIA**

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO LODO SECUNDÁRIO DE  
ESGOTO SANITÁRIO COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA  
REMOÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 EM COLUNA DE  
LEITO FIXO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para a aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig  
Coorientador: Profa. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues

CURITIBA  
2019

**SAMARA GRACIELA DE FARIA**

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO LODO SECUNDÁRIO DE  
ESGOTO SANITÁRIO COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA  
REMOÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 EM COLUNA DE  
LEITO FIXO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** - Jossy Karla Brasil Bernadelli

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Membro 2** - Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Orientadora** - Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Coorientadora** - Profa. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso - Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 12 de julho de 2019

*Não fique triste quando ninguém notar o que fez de bom. Afinal, o sol faz um enorme espetáculo ao nascer, e mesmo assim, a maioria de nós continua dormindo. (Charles Chaplin)*

## AGRADECIMENTOS

Deixo minha eterna gratidão a todas as pessoas que foram importantes e essenciais para a realização desse trabalho.

À Deus por me guiar e me conceder forças para vencer essa etapa.

Aos meus pais Pedro e Vera pelo apoio, incentivo e por sempre acreditarem no meu potencial. Ao meu irmão João Pedro, que com seu jeito doce e brincalhão me animou nos momentos difíceis. Aos meus animais de estimação pelo amor e companheirismo.

A minha orientadora Professora Karina Querne de Carvalho Passig, pela orientação, conselhos e ensinamentos, os quais irei levar para o resto da minha vida profissional. A coorientação da Professora Roberta Carolina P. Rizzo-Domingues que sempre foi compreensiva comigo me ensinando sempre que possível. A Daiane Cristina Freitas e Izadora Pereira Consalter por compartilhar a ideia para o projeto do meu Trabalho de Conclusão de Curso.

A Rúbia Camila Ronqui pelo auxílio ao realizar as análises de FTIR no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Curitiba.

Aos meus amigos Lediane Scalcon, Juliano Monteiro, Lucas Scalon e Barbara Krul que me apoiaram e estiveram do meu lado desde o meu início da graduação!

A todos os alunos e pesquisadores do Laboratório de Saneamento (LabSan), em especial a Jessica Luiza Bueno Trevizani, Daiane Cristina de Freitas, Aldria Diana Bellini, Jonar Johannes Roth, Francine Leal, Thiago Castanho Pereira e Lucas Lacerda Cabral pela amizade e companheirismo, irei guardar a amizade de vocês no coração.

Por fim agradeço a todos os professores que contribuíram com a minha formação acadêmica e profissional, em especial aos Professores João Batista Floriano, Fernando Molin, Marcelo Real do Prado, Renata Adati, Luiz Marcos de Lira Faria, Cristiane Pilissao, Paula Cristina Rodrigues, Lucila Adriane Coral, Érika Pereira Félix, Valma Barbosa e Roberta Carolina P. Rizzo-Domingues.

## RESUMO

DE FARIA, Samara Graciela. **Caracterização e aplicação do lodo secundário de esgoto sanitário como material adsorvente para remoção do corante preto reativo 5 em coluna de leito fixo**. 2019. 93f. Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Os corantes têxteis são poluentes em ecossistemas aquáticos, que possuem uma complexidade de remoção, pois possuem estabilidade frente ao calor, luz e agentes oxidativos. A retirada desse micropoluinte é de suma importância, já que em meios aquáticos causam desequilíbrio a fauna e a flora. Devido a esse agravante e o crescimento do setor têxtil (3,5% no ano de 2016), a aplicação de maneiras economicamente viáveis para remoção desse composto são importantes. Diante disso, o uso de processos adsorptivos é eficiente, já que essa técnica é de fácil aplicação, além disso, a obtenção do carvão ativado pode ser feita a partir de resíduos, diminuindo dois passivos ambientais usando apenas uma técnica de remoção. No presente trabalho foi avaliado o uso do lodo de ETE como adsorvente alternativo na adsorção do corante Preto Reativo 5 da Sigma-Aldrich em solução aquosa. O lodo foi usado como recheio de uma coluna, em escala de bancada, na forma pirolisada (LP) e funcionalizada (LF). Foram realizadas caracterizações físico-químicas e texturais das amostras de LP e LF com determinação do teor de umidade, massa específica, pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), teor de material volátil e de cinzas, grupos funcionais por espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), grupo funcionais ácidos pelo método de Boehm, variação de massa em função da temperatura por análise termogravimétrica e área específica por análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ . Na coluna de adsorção foram conduzidos ensaios de adsorção com LP em pH 12 a 41 °C e com LF em pH 3,3 a 51 °C, Realizou ensaios com base no planejamento estatístico elaborado com delineamento composto central rotacional (DCCR), avaliando a influência da massa de adsorvente, vazão do afluente e concentração inicial do adsorbato na eficiência de remoção do corante na coluna. Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram ajustados aos dados experimentais obtidos com a operação da coluna. A partir dos resultados, verificou-se que os dados cinéticos foram bem ajustados em ambos os modelos cinéticos com  $R^2$  superior a 0,98. Observou-se a partir dos dados obtidos nos modelos cinéticos que o processo adsorptivo foi mais eficiente usando o LF como recheio em leito fixo. A adsorção em leito fixo foi favorecida para menores vazões e maiores massas de adsorvente. Com o estudo estatístico constatou-se que a variável vazão possuiu efeito negativo no processo adsorptivo e a variável massa efeito positivo. Desta forma foi possível concluir que as maiores eficiências de remoção do corante em ensaios de leito fixo ocorrem em menores vazões e maiores alturas de leito para ambos os adsorventes.

**Palavras-chave:** Adsorção, Corante Reativo, Reuso de resíduos, Remoção de cor.

## ABSTRACT

DE FARIA, Samara Graciela. **Characterization and reuse of sanitary sewage sludge as adsorbent for dye removal in fixed-bed column.** 2019. 93 p. Undergraduate thesis. Bachelor of Chemistry. The Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2019

The dyes are pollutants in aquatic ecosystem who has a removal complexity, because their stability against heat, light and oxidative agents. The removal of this pollutant is very important, since in aquatic environments they cause imbalance of fauna and flora. Because this aggravating factor and the growth of textile sector (3,5% in 2016), the study and application of economically viable ways to remove this compound are important. Therefore, the use of adsorbent process is efficient, since those techniques is easy to apply, in addition, the activated carbon can be made from waste, reducing two environmental liabilities using only one removal technique. In this work there the objective evaluates the use of ETE sludge as an alternative adsorbent in adsorption of Black Reactive 5 dye from Sigma-Aldrich in aqueous solution. The sludge used as column filled, on bench scale, in the pyrolysis (SP) and functionalized (SF) forms. Physicochemical and textural characterization of SP and SF samples were did by determination of moisture content, specific mass, pH<sub>pcz</sub>, volatile and ash content, functional groups by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), acid functional groups by Boehm method, mass variation as a functional of temperature by thermogravimetric analysis and the specific area by adsorption/desorption analysis of N<sub>2</sub>. In fixed-bed column the essays were conduct for PS pH 3,5 e 42,64 °C, and FS pH 5,4 e 51,28 °C. Optimal conditions previously reported by Freitas (2019). In these tests the influence of adsorbent mass, affluent flow and initial concentration of the adsorbate on the efficiency of dye removal in the column was evaluated. The models of Thomas and Yoon-Nelson were adjusted to the experimental data. From the results, it was verified that kinetic data were well adjusted in both kinetic models with R<sup>2</sup> higher than 0,98. It was observed from the results obtained in the kinetic models, that the adsorption process was more efficient using the adsorbent sludge functionalized as a fixed bed filling. Fixed bed adsorption was favored for lower flow rates and higher adsorbent. With the statically study it was found that the flow variable had a negative effect on the adsorption process and the variable mass had a positive effect. Thus, it was possible to conclude that the higher dye removal efficiencies in fixed bed tests occurs at lower flow rates and higher bed heights for both adsorbents.

**Key Words:** Adsorption, reactive dye, waste reuse, color removal.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processo produtivo têxtil .....	21
Figura 2 - Estrutura geral de um corante reativo .....	25
Figura 3 - a) Reação de substituição nucleofílica, b) Reação de adição nucleofílica	25
Figura 4 - Grupos funcionais presentes na superfície carvão ativado .....	31
Figura 5 - Isotermas de adsorção.....	34
Figura 6 - Representação esquemática dos seis modelos de adsorção para gases.	34
Figura 7 - Transferência de massa em diferentes altura e tempos .....	38
Figura 8 - Curva de ruptura: a) transferência de massa pequena, b) transferência de massa alta .....	38
Figura 9 – Fluxograma das principais etapas experimentais e caracterizações físico-químicas realizadas.....	45
Figura 10 - Estrutura do Corante Preto Reativo 5 - RP-5.....	50
Figura 11 - Representação esquemática da coluna .....	53
Figura 12 - Comprimento de onda máximo corante reativo preto 5 .....	57
Figura 13 – Curva analítica do corante reativo preto 5.....	57
Figura 14 – Ponto de carga zero para lodo pirolisado ( ) e lodo funcionalizado ( ).	60
Figura 15 – Espectro do Infravermelho para o lodo pirolisado (a) e lodo funcionalizado (b) .....	62
Figura 16 - Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície das amostras de lodo pirolisado antes do processo de adsorção (a) 500x (b) 4000x (c)10.000x. Para a superfície das amostras de lodo funcionalizado antes do processo de adsorção (d) 500x (e) 4000x (f)10.000x .....	64
Figura 17 - Análise Termogravimétrica a) lodo funcionalizado. B) lodo pirolisado ....	65
Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	67
Figura 19 - Reprodutibilidade dos dados experimentais em coluna de leito fixo para o corante RP5 (vazão 5 mL min <sup>-1</sup> ; concentração 25 mg L <sup>-1</sup> ; massa 0,5 g) para o lodo pirolisado (a) e para o lodo funcionalizado (b).....	69
Figura 20 - Influência da concentração inicial de corante, massa e vazão na adsorção do corante RB5. A: Ensaio 1 e 5, B: Ensaio 3 e 4 e C: Ensaio 2 e 4, para o lodo pirolisado .....	72
Figura 21 - Influência da concentração inicial de corante, massa e vazão na adsorção do corante RB5. A: Ensaio 1 e 5, B: Ensaio 3 e 4 e C: Ensaio 2 e 4, para o lodo funcionalizado.....	73
Figura 22 - Gráfico Pareto do Lodo Pirolisado .....	74
Figura 23 - Gráfico Pareto do Lodo Funcionalizado .....	74
Figura 24 - Superfície resposta para o a) Lodo funcionalizado b) Lodo pirolisado....	76
Figura 25 - Esquema geral dos ensaios em leito fixo .....	91
Figura 26 – Ensaios realizados (lodo pirolisado) a) Ensaio 1 b) Ensaio 2 c) Ensaio 3 d) Ensaio 4 e) Ensaio 5 f) Ensaio 6 g) Ensaio 7 h) Ensaio 8. ....	92
Figura 27 – Ensaios realizados (lodo pirolisado) a) Ensaio 1 b) Ensaio 2 c) Ensaio 3 d) Ensaio 4 e) Ensaio 5 f) Ensaio 6 g) Ensaio 7 h) Ensaio 8. ....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fibras e corantes específicos.....	24
Tabela 2 - Parâmetros de lançamento de diferentes países .....	27
Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do corante .....	51
Tabela 4 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento .....	54
Tabela 5 - Matriz do delineamento experimental das variáveis vazão, massa e concentração inicial .....	55
Tabela 6 – Resultados obtidos da caracterização físico-química.....	58
Tabela 7 – Identificação dos grupos funcionais.....	63
Tabela 8 - Pontos críticos considerados ATG .....	65
Tabela 9 - Área superficial e porosidade dos adsorventes.....	67
Tabela 10 - Planejamentos experimentais para o lodo pirolisado (LP) e para o lodo funcionalizado (LF).....	70
Tabela 11 - Efeitos para as variáveis vazão, concentração inicial do corante e massa no processo de adsorção em leito fixo usando LP e LF como recheio. ....	71
Tabela 12 - Análise da variância para adsorção em leito do corante PR 5 .....	75

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Caracterização de água residuária têxtil proveniente do processamento do algodão.....	22
Quadro 2 - Principais estiramentos .....	61
Quadro 3 - Parâmetros modelagem matemática para o lodo pirolisado .....	79
Quadro 4 Parâmetros modelagem matemática para o lodo funcionalizado .....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS:

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ADMI	Instituto Americano de Manufatores de Corantes
B.E.T	Brunauer-Emmett-Teller
<i>C.I</i>	<i>Colour Index</i>
CMPA	<i>Colour Pigment Manufacturers Association</i>
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Denim	Tecido de algodão usado para a fabricação do jeans
<i>ETAD</i>	<i>Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff</i>
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nation</i>
FEPA	<i>Federal Environmental Protection Agency</i>
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LF	Lodo Funcionalizado
LI	Lodo <i>In Natura</i>
LP	Lodo Pirolisado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH <sub>pcz</sub>	Ponto de carga zero
rpm	Rotação por minuto
PR5	Preto Reativo 5
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
STD	Sólidos Dissolvidos Totais
STS	Sólidos Totais Solúveis
ZTM	Zona de Transferência de Massa
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	JUSTIFICATIVA.....	16
3	OBJETIVOS .....	18
3.1	Objetivo Geral.....	18
3.2	Objetivos específicos.....	18
4	REFERENCIAL TEÓRICO .....	19
4.1	INDÚSTRIA TÊXTIL .....	19
4.1.1	Geração de efluente da indústria têxtil .....	19
4.2	CORANTES .....	22
4.2.1	Corantes têxteis.....	23
4.2.2	Corantes reativos bifuncionais.....	25
4.2.3	Corante Reativo Preto 5 .....	26
4.3	PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELOS EFLUENTES TÊXTEIS .....	26
4.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	28
4.5	PROCESSOS ADSORTIVOS .....	29
4.5.1	Quimiossorção e fisiossorção.....	29
4.5.2	Fatores que influenciam o processo de adsorção .....	30
4.6	ADSORVENTES.....	31
4.6.1	Carvão Ativado .....	31
4.6.2	Lodo de estação de tratamento de esgoto como precursor de carvão ativado .....	32
4.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	33
4.7.1	Modelos de Isotermas .....	35
4.8	ADSORÇÃO DE CORANTES EM SISTEMAS DE LEITO FIXO .....	37
4.8.1	Cálculo dos parâmetros da transferência de massa.....	39
4.8.2	Cinética de Adsorção em coluna de leito fixo: .....	40
5	METODOLOGIA .....	43
5.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS .....	43
5.2	PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS .....	43
5.3	PREPARO DOS ADSORVENTES .....	44
5.3.1	Tratamento físico-químico (térmico) .....	44
5.3.2	Tratamento químico.....	44
5.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE .....	45
5.4.1	Teor de umidade.....	46
5.4.2	Teor de material volátil .....	46
5.4.3	Teor de cinzas .....	47
5.4.4	Ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ).....	48
5.4.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	48
5.4.6	Método de Boehm .....	49
5.4.7	Análise Termogravimétrica .....	49
5.4.8	Análise textural .....	49
5.4.9	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50
5.5	ADSORVATO .....	50
5.6.1	Varredura e Curva analítica do Preto Reativo 5 .....	51
5.6	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	52
5.6.1	Montagem e ensaios cinéticos em coluna .....	52

5.6.2	Influência da vazão, concentração inicial e massa de adsorvente .....	53
5.6.3	Planejamento Estatístico .....	54
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	56
6.1	CURVA ANALÍTICA DO ADSORBATO e VARREDURA .....	56
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	58
6.2.1	Teor de umidade, cinzas e material volátil.....	58
6.2.1	pH e pH <sub>pcz</sub> .....	59
6.2.2	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	61
6.2.3	Método Qualitativo de Bohem .....	63
6.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63
6.2.5	Análise Termogravimétrica .....	64
6.2.6	Análise textural .....	66
6.3	ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	68
6.3.1	Análise estatística dos planejamentos experimentais.....	69
6.3.2	Modelagem analítica das curvas de ruptura .....	77
7	CONCLUSÃO .....	81
	REFERÊNCIAS .....	82
	APÊNDICE A.....	91
	APÊNDICE B.....	92

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil brasileira possui posição ímpar na economia do país e colocação de destaque no cenário mundial. Segundo dados de 2017 da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), o setor têxtil é o segundo maior empregador na indústria de transformação brasileira e o quarto maior produtor e consumidor mundial de Denim.

Na indústria têxtil é utilizada uma infinidade de corantes e a produção e a síntese de novas tonalidades estão ligadas ao crescimento desse setor. Segundo Hunger (2003) a produção mundial anual de corantes está na ordem de  $35 \times 10^6$  toneladas. Estima-se que no mercado existam cerca de 2000 tipos de corantes diferentes, sendo que a causa dessa grande variedade é justificada devido as particularidades de cada fibra têxtil, e dessa forma cada tipo de fibra a ser colorida possui um corante específico, dependendo das características a serem atribuídas ao material (GUARATINI; ZANONI, 1999).

A fixação da molécula de corante pode ocorrer por diferentes interações, e o método pelo qual ele é fixado na fibra têxtil é usado como uma das formas de classificação. Os corantes ácidos e básico são um exemplo dessa classificação já que são classificados devido ao pH da solução, e os corantes azo e antraquinonas são classificados devido a sua estrutura (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Dentre os corantes usados na indústria têxtil os corantes reativos possuem destaque já que são usados devido as suas características de brilho, maior solubilidade em água, menor custo operacional e fácil aplicação (KARADAG et al., 2007).

Diante desta demanda, os impactos ambientais gerados por esse setor industrial podem ser elevados devido à alta carga de resíduos gerados. Segundo Santhy e Samphy (2006) cerca de 40% dos corantes do tipo reativo são descartados no efluente têxtil durante a lavagem do tecido.

A presença de cor nos efluentes e o impacto gerado devido a essa característica é um dos principais agravantes do efluente têxtil, já que afeta a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos hídricos, reduzindo a capacidade de regeneração desses em função da redução da penetração de luz solar e alterando a fotossíntese (GUARANTINI & ZANONI, 1999).

Há dificuldade na remoção dos corantes por serem moléculas resistente à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes (CRINI; BADOT, 2008). Devido à complexidade da remoção dessas moléculas são necessários tratamentos como floculação, separação por membrana, oxidação, eletrólise e adsorção (CRINI; BADOT, 2008). A adsorção é um método econômico e com rendimento para remoção de corantes. O material adsorvente mais usado é o carvão ativado devido à alta área superficial, porosidade e hidrofobicidade (SULAK; DEMIRBAS; KOBAYA, 2007). O processo pode ser barateado, já que há várias formas de obter carvão ativado, como também a partir de resíduos.

Dentre os resíduos estudados, a aplicação de lodo de Estação de Tratamento de Esgotos possui destaque, pois é um passivo ambiental que requer constante manejo e disposição final adequada. Estima-se que 60% do custo de uma Estação de Tratamento de Esgotos é representado pelo processamento e disposição do lodo (VON SPERLING, 1996). Além disso, esse resíduo possui matéria orgânica volátil e metais pesados em sua composição.

A aplicação desse resíduo sólido para tratamento possui dois aspectos positivos, já que há conversão de um resíduo em um material com valor agregado, diminuindo assim impactos gerados por esse durante o seu manejo (disposição) e além disso, a remoção de poluentes de águas residuárias (PENSUPA, 2017).

Considerando estes fatos, foi avaliado o uso de carvão ativado de lodo de estação de tratamento de esgotos como material adsorvente alternativo no processo de adsorção do corante Preto Reativo 5. Neste estudo foram usadas as condições ótimas obtidas por Freitas (2019) em ensaios preliminares em batelada para monitoramento da coluna de leito fixo. Os ensaios na coluna de adsorção foram conduzidos a fim de obter curvas de rupturas, as quais foram importantes, pois trouxeram dados que permitiram avaliar os parâmetros que são importantes no processo leito fixo.

## 2 JUSTIFICATIVA

O aumento da demanda da sociedade por melhores condições do ambiente tem exigido políticas de gestão ambiental a órgãos públicos e privados. Geralmente, essas políticas iniciam com o tratamento de efluentes e este tratamento gera um resíduo sólido em quantidades variáveis segundo o tipo de esgoto e sistema adotado (FERNANDES, 1999).

No Brasil cerca de 42,67% dos esgotos são tratados (SNIS, 2015; CENSO ESCOLAR, 2014), e dessa forma se a cobertura fosse completa a geração de resíduos seria elevada. Sabendo que hoje o custo de operação para manejo desse resíduo chega a atingir entre 30% e 50%, há necessidade em aplicar reuso desse resíduo em outras áreas.

Segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais ABRELPE de 2017, 40,9% dos resíduos sólidos urbanos coletados foram despejados em locais inadequados, ou seja, 29 milhões de toneladas de resíduos foram destinados a lixões ou aterros controlados, dos quais não possuem conjunto de sistemas e medidas necessários à proteção do ambiente.

Apesar do aterro sanitário ser uma opção ambientalmente correta, no caso do lodo de Estação de Tratamento de Esgotos deve-se ter cuidado maior já que se pode ter contaminação de mananciais subterrâneos, além do requerimento por área. A importância da destinação correta desse resíduo foi reconhecida no capítulo 21 da Agenda 21, com o tema Manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos e questões relacionadas com esgoto (FERNANDES, 1999).

Devido aos dados apresentados a reutilização desse resíduo é de suma importância. Trabalhos usando o lodo como material precursor de carvão ativado estão ganhando espaço, já que a presença de metais pesados restringe seu uso como fertilizante (PATHAK; DASTIDAR; SREEKRISHNAN, 2009).

Nos últimos anos, a modificação e reutilização do lodo como adsorvente de valor agregado para remoção de contaminantes foi uma das mais populares técnicas emergentes de Pesquisa e Desenvolvimento para reciclagem de lodo (PEREIRA; GIACOMONI; SOUZA, [s.d.]; RIO et al., 2005).

Uma das vantagens do uso do lodo como material adsorvente é agregar valor ao resíduo e além disso remover poluentes, diminuindo agravantes ambientais usando o processo de adsorção (PENSUPA et al., 2017).

A técnica de adsorção é empregada para a remoção de corantes, já que estes possuem estabilidade frente aos métodos convencionais. Esses poluentes trazem vários malefícios ao bioma, já que são tóxicos para algumas espécies de peixes. Em humanos os corantes podem causar úlceras e irritações quando em contato com a pele. Na água esta molécula diminui a incidência de raios solares, influenciando na fotossíntese (YAGUB et al., 2014).

Segundo Hassaan *et al.* (2017) os corantes reativos são moléculas de difícil remoção, dificilmente degradadas por métodos convencionais. Estes compostos são caracterizados pela presença do grupo azo e geralmente têm baixo grau de fixação na fibra de algodão, sendo liberados durante o processo.

Frente a esses agravantes no presente trabalho foi estudado o uso do lodo de estação de tratamento de esgoto como material adsorvente em uma coluna de leito fixo para remoção do corante Preto Reativo 5.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade de adsorção do corante têxtil Preto Reativo 5 em coluna de leito fixo usando carvão ativado de lodo de estação de tratamento de esgotos (ETE) pirolisado e funcionalizado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) como adsorvente.

#### 3.2 Objetivos específicos

- 1 Caracterizar físico-quimicamente os materiais adsorventes em termos de teor de umidade, massa específica, pH, pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), teor de material volátil e de cinzas, área específica, tamanho dos poros, densidade e volume, através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise termogravimétrica caracterizar os materiais adsorventes texturalmente e fisicamente;
- 2 Caracterizar quimicamente os materiais adsorventes investigando grupos funcionais por espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e pelo método de Boehm;
- 3 Otimizar as condições operacionais (pH, massa de adsorvente, concentração inicial do corante) em leito fixo para cada adsorvente por meio de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR);
- 4 Comparar o comportamento adsorptivo dos materiais adsorventes em diferentes condições operacionais e;
- 5 Avaliar a eficiência do processo de remoção do corante por meio de modelos cinéticos matemáticos.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil é um dos mais antigos e maiores polos industriais do mundo, e seu crescimento está ligado ao aumento populacional. Este setor pode ser dividido de acordo com a origem da matéria-prima nas categorias fibra têxtil vegetal, sintéticas e artificiais (EMERY, 2007).

Segundo dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nation* (FAO) em 1950 o uso de fibra têxtil era de aproximadamente 3,7 kg por pessoa. Hoje dados mais recentes mostram que houve aumento de 11,1 kg por pessoa. No Brasil o setor têxtil tem papel importante na economia sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação. No cenário mundial a indústria têxtil brasileira é a quinta maior e possui crescimento médio de 3,5% ao ano, segundo dados da Associação Brasileira de Indústria Têxtil (ABIT).

Este aumento gera também aumento na produção de resíduos e efluentes. Segundo Pensupa (2017) cerca de 10 a 20% dos produtos têxteis são perdidos na linha de produção. Na China (maior setor) a produção de resíduos chega a níveis elevados de 26 milhões de toneladas por ano, além dos resíduos sólidos, o processo de produção têxtil exige altos volumes de água, energia e produtos químicos.

#### 4.1.1 Geração de efluente da indústria têxtil

O processo de fabricação têxtil possui peculiaridades quanto ao consumo e geração de efluentes, uma vez que a quantidade de água consumida varia de acordo com a fibra têxtil e corante usado. Segundo Alay et al. (2016) o algodão é umas das fibras têxteis mais usadas, chegando a 25 milhões toneladas de produtos gerados por ano. A produção usando essa matéria-prima necessita de grande volume

de água, além de fertilizantes, pesticidas e inseticidas afim de ter alta produtividade, causando impactos ao ambiente (PENSUPA et al., 2017).

Basicamente o processo de fabricação usando o algodão como matéria prima é dividido em três etapas: fiação, tecelagem e beneficiamento (Figura 1). A fiação e tecelagem são processos mecanizados sem geração de efluentes. O consumo de água e a geração de efluentes estão concentrados na etapa de beneficiamento. Segundo Kant (2012) para fabricação na 8000 kg há gasto de 1,6 milhões de litros de água por dia, sendo que 24% do consumo ocorre na etapa de tingimento.

No processo de fiação, tanto as fibras naturais quanto as sintéticas passam por um processo de limpeza e outras operações a fim da formação do fio. Na etapa de tecelagem os fios crus são transformados em tecidos ou malhas nos teares. Segundo Beltrame (2006), são aplicados agentes engomantes nos fios para prevenir sua quebra durante o processo de tecelagem. Em ambas as etapas não há geração de efluentes.

Pré-tratamento: Nesta fase é feita a preparação do material para tingimento, sendo usados agentes que causam branqueamento do fio realçando a brancura, como: peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), hipoclorito de sódio ( $NaHClO_3$ ), clorito de sódio ( $NaClO_2$ ), dentre outros. No caso do algodão é preferível usar as enzimas peroxidases (BABU et al., 2007). O pré-tratamento é composto pelas etapas de desengomagem, purga, alvejamento e mercerização;

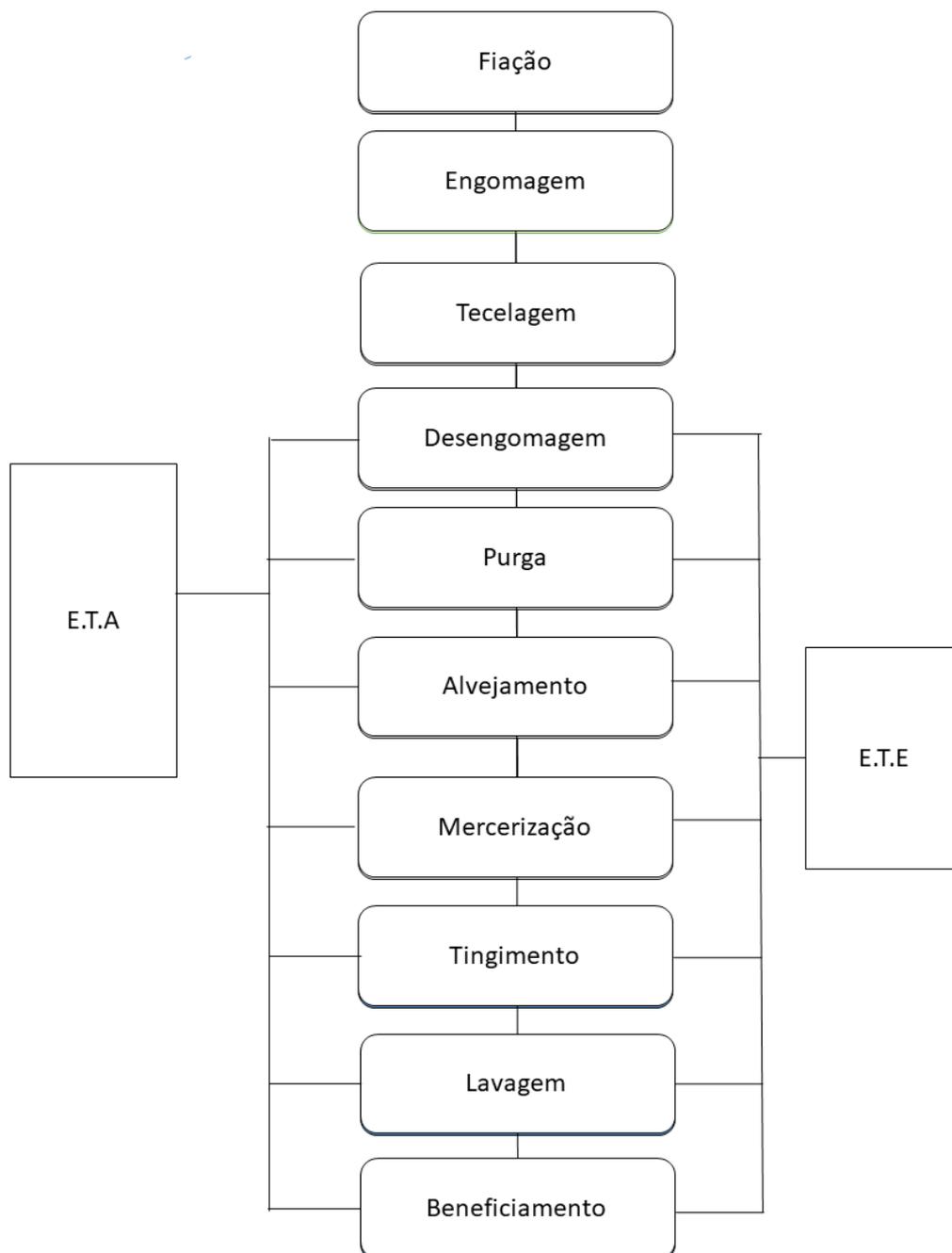
Tingimento e Estamparia: segundo Jegatheesan et al. (2016) nessa etapa é usada quantidade significativa de corantes, sendo de 700.000 a 1.000.000 tons na indústria têxtil. Essa quantidade elevada de corantes que são descarregados na água causam impactos ambientais como aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), além do bloqueio dos raios solares na água, em humanos podem causar hemorragias, úlceras e irritações na pele (GHALY et al., 2013);

Beneficiamento: Nessa etapa são adicionadas propriedades como maciez ao toque, brilho e impermeabilidade.

Em suma o efluente têxtil é composto de nitrogênio na forma amoniacal ( $300\text{ mg L}^{-1}$ ), fósforo devido aos detergentes usados durante o processo de lavagem, e em alguns casos sulfetos devido à composição do corante (WANG et al., 2011). A

caracterização de efluentes e a quantidade de água consumida são apresentados no Quadro 1.

**Figura 1 - Etapas do processo produtivo têxtil**



Fonte: Adaptado de Dos Santos et al. (2007) e Braile e Calvanti (1993)

**Quadro 1 - Caracterização de água residuária têxtil proveniente do processamento do algodão**

Processo	DQO (g L <sup>-1</sup> )	DBO (g L <sup>-1</sup> )	ST (g L <sup>-1</sup> )	pH	Cor ADMI	Consumo de água (L kg <sup>-1</sup> )
Purga	4,5-5,9	1,7-5,2	16,0-32,0	-	-	3-9
Lavagem	8,0	0,1-2,9	7,6-17,4	10-13	694	26-43
Alvejamento	6,7-13,5	0,1-1,7	2,3-14,4	8,5-9,6	153	3-124
Mercerização	1,6	0,05- 0,1	0,6-1,9	5,5-9,5	-	232-308
Tingimento	1,1-4,6	0,01- 1,8	0,5-14,1	5-10	1450-4750	8-300

**Fonte: Dos Santos et al. (2007)**

Obs: Os valores listados na tabela podem variar de acordo com o corante e a fibra utilizado. Alguns corantes reativos a concentração de sal pode chegar a níveis elevados de 100 g L<sup>-1</sup>.

## 4.2 CORANTES

Desde os primórdios, a humanidade usa pigmentos para decoração de peças, vestimenta e pinturas em caverna (ORNA, 2013). A extração dos corantes de fibra têxtil era feita a partir de plantas, árvores e alguns artrópodes e dos pigmentos a partir de fontes naturais como rochas (CHRISTIE, 2001). A distinção de corantes e pigmentos pode ser feita através da solubilidade, sendo os corantes solúveis em solventes orgânicos, diferentemente dos pigmentos que não são solúveis na maioria dos solventes (água, óleo, dentre outros) e dessa forma são dispersos na matriz.

Segundo ETAD (2015), os corantes são definidos como substâncias orgânicas que possuem coloração intensa ou fluorescência, conferindo cor ao substrato, devido à absorção seletiva de comprimento de onda. Os corantes são substâncias solúveis que podem também ser suscetíveis a um processo químico de aplicação que, ao menos de forma temporária, destroem quaisquer tipos de estruturas cristalinas por meio de processos de absorção, solução, retenção mecânica, ou por ligações iônicas ou covalentes.

Os pigmentos, segundo o CPMA, são definidos como partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, normalmente, insolúveis na maioria dos solventes orgânicos, que não apresentam alterações físicas e químicas devido ao meio que estão incorporadas, alterando a aparência do material por meio da dispersão ou absorção de um comprimento de luz. Normalmente são dispersos nos veículos para aplicação.

Os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com a sua estrutura ou método de aplicação. O *Colour Index* (C.I), banco de dados de referência, classifica os corantes de acordo com a sua de aplicação e ordem cronológica em que foi introduzido ao mercado.

Em 1876, Witt propôs que os corantes possuíssem dois grupamentos responsáveis pela coloração, sendo que o primeiro se refere ao cromóforo como principal responsável pela cor característica do corante e o segundo aos auxocromos responsáveis pelo realce da cor. A teoria de Witt foi refinada em 1928 por Dilthey e Wizinger que reconheceram que os cromóforos são sistemas conjugados de ligações duplas com elétrons deslocalizados e os auxocromos como grupos funcionais que modificam a capacidade de absorção de luz.

#### 4.2.1 Corantes têxteis

A molécula do corante contém dois grupos que são responsáveis pela cor característica, sendo que a primeira se refere ao grupo cromóforo e a segunda ao auxocromos. Assim, uma das formas de classificar um corante é pelo seu grupo cromóforo e a outra forma é pela sua fixação à fibra têxtil. Christie (2001) e Hunger (2003) classificam os corantes de acordo com a origem da fibra têxtil nos grupos reativos, diretos, azóicos, ácidos, com enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (Tabela 1).

**Tabela 1 - Fibras e corantes específicos.**

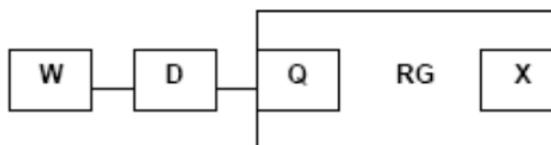
<b>Fibra</b>	<b>Corante</b>
Nylon	Corantes ácidos e reativos
Algodão e viscose	Corantes ácidos e reativos
	Azocorantes
	Corantes de enxofre
Poliéster	Dispersos

**Fonte: Adaptado de Pensupa et al. (2017)**

Corantes reativos: São os que possuem um grupo eletrofílico capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras celulósicas (GUARATINI; ZANONI, 1999). Uma das vantagens dos corantes reativos em relação aos corantes diretos é que suas estruturas químicas são mais simples e seus espectros de absorção são mais estreitos (HUNGER, 2003). As principais classes químicas dos corantes reativos são azo, triphendioxazina, ftalocianina, formazano e antraquinona, e possuem como característica a alta solubilidade em água.

Os corantes reativos possuem três partes importantes em sua estrutura: o grupamento cromóforo, grupos solubilizantes e os grupamentos que fazem ligações ponte entre o cromóforo e a fibra, conforme apresentado na Figura 2. Os cromóforos são a parte da molécula que conferem a cor característica ao corante, podendo também serem responsáveis pela característica da resistência à luz. Os grupamentos iônicos conferem solubilidade em água como os grupos sulfetos (CHRISTIE; 2001). Um dos grupos cromóforos mais importantes é o grupamento azo ( $R-N=N-R'$ ).

Figura 2 - Estrutura geral de um corante reativo

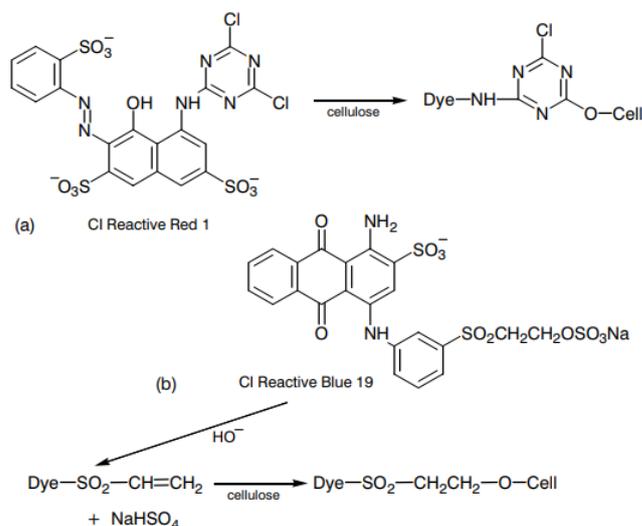


Legenda: W = grupo solubilizante; D = grupamentos cromóforos; Q = grupamentos que servem como pontes de ligação; RG = grupos reativos eletrofílicos; X = grupos nucleófilos.

Fonte: Adaptado de Beltrame (2016)

Segundo EPPS (2003) os corantes reativos podem ser classificados de acordo com Figura 3 em: os que reagem com a celulose por uma substituição nucleofílica com a saída de grupamentos eletrofílicos (cloreto, fluoreto) e os que reagem com a celulose por uma adição nucleofílica reagindo na dupla ligação.

Figura 3 - a) Reação de substituição nucleofílica, b) Reação de adição nucleofílica



Fonte: Broadbent (2001)

#### 4.2.2 Corantes reativos bifuncionais

Segundo Broadbent (2001) estes corantes possuem alta fixação atribuída aos dois grupamentos reativos que aumentam a probabilidade de fixação do

corante à fibra têxtil. Estes grupamentos reativos podem possuir o mesmo grupo funcional ou diferentes grupos funcionais, e possuem a vantagem da maior fixação à fibra. Por outro lado, nestes grupamentos há diminuição da cor por unidade de peso do cromóforo devido a adicionar os grupamentos aos cromóforos aumentando o peso molecular.

#### 4.2.3 Corante Reativo Preto 5

O corante RP-5 é um dos corantes mais usados no processo de tingimento do algodão (VASCONCELOS, 2015). É classificado como azo reativo, já que possui o grupamento reativo sulfatoetilsulfonila e o grupamento cromóforo azo. Como grande parte dos corantes reativo, o RP-5 não se fixa completamente com a fibra, sendo liberado em concentrações consideráveis no efluente. A forma hidrolisada do corante está sendo estudada visando avaliar os impactos desta no meio.

Gottlieb et al. (2003) determinaram a toxicidade da forma hidrolisada em bactérias bioluminescentes *Vibrio fischeri* e concluíram que a forma hidrolisada é mais tóxica. RAMSAY (2010) e NGUYEN (2014) também avaliaram a toxicidade do corante e classificaram como moderadamente tóxica, e Iglesias et al. (2013) como recalcitrante.

### 4.3 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELOS EFLUENTES TÊXTEIS

As características dos efluentes variam de acordo com o processo industrial, porém os efluentes têxteis em geral possuem concentração alta de agentes que causam danos ao ambiente e à saúde humana. Observa-se que, em sua grande parte a relação de DBO e DQO é de 1:4, indicando presença de substâncias não biodegradáveis (GHALY et al., 2013). Além da alta carga orgânica e concentração de sólidos suspensos, os efluentes possuem concentração traço de metais como cromo, arsênio, cobre e zinco (ESWARAMOORTHY, 2010).

Uma parcela dos corantes usados é liberada na água durante o processo de lavagem e causam bloqueio da luz solar, diminuindo assim, a fotossíntese de organismos foto autotróficos. Além disso, os sólidos suspensos juntamente com os óleos e graxas liberados no processo interferem no mecanismo de transferência de oxigênio na interface ar e água (GHALY et al., 2013).

Devido à toxicidade e impactos causados ao ambiente muitos órgãos ambientais vêm cobrando valores máximos aos parâmetros de lançamento para efluentes da indústria têxtil. Os principais parâmetros de lançamento no Brasil, China e FEPA - *Federal Environmental Protection Agency* (Estados Unidos) são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros de lançamento de diferentes países**

Parâmetro	Brasil (CONAMA 357/430)	China	FEPA
pH	5-9	6-9	6-9
STD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	----	-----	2000
STS ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1,0	-----	30
DQO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	----	200	80
DBO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	120	60	50
Cor ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pt-Co)	75	80	7
Nitrato ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	----	-----	0,2
Fosfato ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	----	1000	5000
Oxigênio Dissolvido ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	----	-----	-----
Cobre ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1000	1000	<1000
Zinco ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5000	5000	<10000
Ferro ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	15000	-----	20000

Fonte: Autoria própria (2018)

#### 4.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Antes do descarte dos efluentes da indústria têxtil são necessários processos físico-químicos e biológicos (HOLKAR et al., 2016), e a escolha do tratamento mais eficaz é feita através da característica do efluente. Segundo McMullan et al. (2001) a quantidade de corante perdida no processo depende da classe de aplicação do corante podendo variar de menos de 2% a valores próximos a 50% para alguns corantes reativos.

Para Ghaly et al. (2013) o tratamento têxtil pode ser dividido em: primário, secundário e terciário. O tratamento primário é usado para retirar os sólidos suspensos, o tratamento secundário para diminuir a concentração de matéria orgânica e o tratamento terciário para remover cor.

Segundo Dutra (2010) o tratamento de efluentes têxteis ocorre por processos físicos, químicos e biológicos. Os principais métodos de tratamento do efluente têxtil são demonstrados na Figura 4. Para Holkar et al. (2016), a coagulação e a floculação são úteis para remoção de corantes dispersos apesar de não tão eficientes para remoção de corantes reativos.

De acordo com Zahril e Hilal (2013) existem dois métodos para remoção de corantes, um com destruição ou modificação da molécula e outro sem alteração e degradação da substância. A degradação dos corantes pode ser feita por processos oxidativos, fotocátalise e biodegração (HAO; KIM; CHIANG, 2000). Os métodos de separação incluem adsorção, coagulação/floculação e filtração por membrana (ZHRIM; HILAL, 2013).

Os métodos físicos e químicos são os mais empregados para tratamento de efluente têxteis (DUTRA, 2010). A aplicação de métodos físico-químicos possui grande aceitação para remoção de cor do efluente, sendo estes os mais comumente aplicados (ROBISON *et al.*, 2001).

O uso de métodos biológicos, segundo Guaratini e Zanoni (1999) é adequado para alguns corantes específicos, já que em sua grande parte os corantes são xenobióticos, não possuindo organismos, que degradem poluentes em condições normais de temperatura e pressão. Segundo Barreto et al. (2011) em processos biológicos pode-se utilizar diversos micro-organismos, incluindo bactérias e fungos,

segundo o autor e colaboradores esses organismos possuem velocidade de crescimento rápida e alta adaptação no meio.

#### 4.5 PROCESSOS ADSORTIVOS

Segundo McCabe (1993) a adsorção é um processo de separação que certa quantidade de componentes presentes na fase fluída é transferida para a superfície sólida do adsorvente. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida mais favorável será a adsorção. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é denominada adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Usualmente, esse processo ocorre em coluna de leito fixo, no qual uma pequena quantidade de material adsorvente é mantida na coluna e o fluido passa continuamente pelo leito fixo até saturação do material adsorvente. O processo de adsorção é muitas vezes reversível de modo que o adsorvente pode ser recuperado através da passagem de uma solução ou de água deionizada (MCCABE, 1993).

Os processos de separação por adsorção são baseados em três mecanismos distintos: estérico, de equilíbrio e cinético. No mecanismo estérico os poros do material adsorvente têm dimensões específicas fazendo que determinadas moléculas possam entrar; no mecanismo de equilíbrio avalia-se a habilidade de diferentes espécies de adsorvato serem adsorvidas preferencialmente; e no mecanismo cinético avalia-se a difusividade das espécies em diferentes adsorventes (NASCIMENTO et al., 2014).

##### 4.5.1 Quimiossorção e fisiossorção

A adsorção pode ser de dois tipos: adsorção física (fisiossorção), ou adsorção química (quimiossorção) dependendo da natureza das forças envolvidas. Na fisiossorção há interações de Van der Waals (dispersão e interações do tipo dipolo)

entre o adsorvato e o substrato. As forças de Van der Waals possuem um longo alcance porém são fracas e a energia necessária para a partícula fisiossorver é baixa (ATKINS; PAULA, 2009).

Do ponto de vista termodinâmico o calor envolvido na fisiossorção está na ordem de grandeza de uma condensação/vaporização. Outra característica da adsorção física é a não especificidade podendo ocorrer em toda a superfície do adsorvente, diferente da adsorção química que só pode ocorrer nos sítios ativos, desse modo sendo localizada (NASCIMENTO et al., 2014).

Na quimiossorção a molécula é aderida na superfície do adsorvente pela formação de uma ligação covalente ou iônica e está tende achar sítios que possa maximizar o seu número de coordenação (ATKINS; PAULA, 2009). A entalpia na ligação é mais alta que na fisiossorção estando na região de  $200 \text{ k}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Na maioria dos casos a quimiossorção é uma reação exotérmica, um processo espontâneo ( $\Delta G < 0$ ), a entropia  $\Delta S$  é negativa, pois a energia translacional da molécula é reduzida quando é adsorvida (ATKINS; PAULA, 2009). De modo geral ela ocorre em monocamada, diferente da fisiossorção que pode ocorrer em multicamadas (RUTHVEN, 1984).

#### 4.5.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Existem muitos fatores que influenciam a adsorção como: pH, temperatura, concentração inicial de adsorvato (YAGUB et al., 2014b). Como é um processo que depende de vários fatores, as características do adsorvente também possuem influencia no processo como: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície.

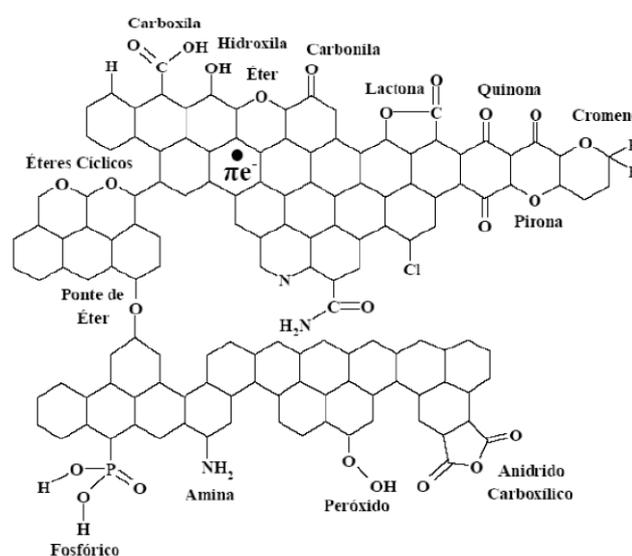
## 4.6 ADSORVENTES

### 4.6.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é um dos mais importantes adsorventes microporosos devido a sua elevada capacidade de adsorção, afinidade por diversas substâncias orgânicas e pela facilidade de modificar a sua superfície a fim de atender aplicações mais específicas (ISMADJI et al., 2005).

Quase todos os materiais possuem alto teor de carbono podendo ser ativados. Os precursores mais usados são casca de coco, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito) (ZAGO, 2010). Segundo Claudino (2003), os carvões ativados são materiais carbonosos porosos, que apresentam uma forma micro-cristalina, não grafitica. Sua estrutura é constituída por um conjunto de irregular de camadas de carbono, e, o espaço irregular entre essas camadas constituem a porosidade do material. Essa estrutura porosa interna altamente desenvolvida e ao mesmo tempo acessível confere a propriedade adsorvente.

**Figura 4 - Grupos funcionais presentes na superfície carvão ativado**



Fonte: Mesquita et al. (2016)

Em sua estrutura, os carvões ativados podem apresentar vários grupos funcionais como pode ser observado (Figura 4) localizados em sua superfície, tais como, grupos carboxílicos, fenólicos, pironas e crometos (RODRÍGUEZ- REINOSO, 2000). A presença de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio, fósforo) torna sua estrutura mais heterogênea, alterando a deslocalização eletrônica, devido a diferença de eletronegatividade. Além disso, a presença desses heteroátomos é interessante, pois possibilita modificar a matriz carbônica com outros compostos (BRENNAN et al., 2001).

#### 4.6.2 Lodo de estação de tratamento de esgoto como precursor de carvão ativado

Na literatura tem sido reportados alguns trabalhos sobre o uso do lodo de estação de tratamento de esgoto como precursor de carvão ativado (CHEN; JEYASEELAN; GRAHAM, 2002; GULNAZ et al., 2004; HADI et al., 2015; SONAI et al., 2016; PEREIRA et al., 2018). Além disso, trabalhos usando o carvão ativado obtido do lodo de ETE como material adsorvente para remoção de corantes (ANNADURAI et al., 2003; ROZADA et al., 2003; SONAI et al., 2016; VASQUES et al., 2011, PEREIRA et al., 2018).

Segundo Rozada et al. (2003), a produção de carvão ativado a partir de lodo de esgoto significa uma economia considerável e, uma forma de reuso de um material residual que possui alto teor de componentes voláteis. De acordo com a NBR 10004, os lodos de estação de tratamento de esgoto são classificados como resíduos perigosos, pois possuem elementos potencialmente perigosos, envolvendo riscos biológicos e metais pesados presentes em sua composição (ANDREOLI et al., 2001).

A destinação final mais usada no Brasil são os aterros sanitários, segundo Andreoli (2001) se o esgoto coletado fosse tratado a geração de lodo chegaria a patamares de 325 a 473 mil toneladas por ano. Segundo dados da ABRELPE (2017) no Brasil o montante coletado de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) foi de 71,6 milhões de toneladas, registrando um índice de cobertura de coleta de 91,2%. Portanto há demanda por outras formas de disposição do lodo, já que os aterros sanitários existentes já estão sobrecarregados.

Segundo Andreoli (2001) o descarte do lodo em aterros sanitários requer um cuidado na implementação, já que necessita de dispositivos de controle ambiental avançados. A necessidade de áreas para aterros sanitários é grande, dependendo da tecnologia de aterro utilizada será necessária área de 2 a 20 ha/ano para dispor o lodo

Devido a esse agravante de espaço e a complexidade da disposição novas formas de destino final estão sendo estudadas. A viabilidade da conversão do lodo de ETE em carvão ativado já está sendo estudada e alguns trabalhos (ANNADURAI et al., 2003; HADI et al., 2015) trazem dados recentes do uso dessa tecnologia.

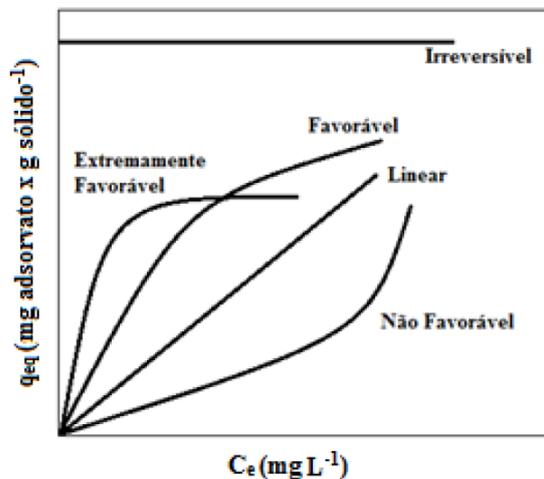
#### 4.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados de equilíbrio para a adsorção são apresentados na forma de isotermas de adsorção (GEANKOPLIS, 1993). Na isoterma de adsorção tem a relação de equilíbrio do adsorbato no adsorvente e na solução à temperatura constante. Para gases, a concentração é usualmente dada em percentagem molar ou pressão parcial, e para líquidos a concentração é expressa em unidade de massa (MCCABE, 1993).

A partir das isotermas de adsorção se tem um indicativo de como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente irá adsorver.

A forma da Isoterma de equilíbrio depende da natureza do adsorvente e do adsorbato, podendo ter diferentes formas (RADECKI, 1999). A relação gráfica das diferentes isotermas conforme apresentado na Figura 6. A partir desta, observa-se que em isotermas lineares a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, já em isotermas côncavas a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta, sendo favoráveis, e em isotermas convexas observa-se um caráter desfavoráveis exibindo um comportamento que independente da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (MCCABE, 1993).

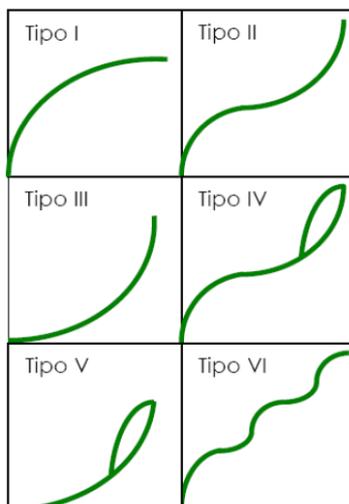
Figura 5 - Isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de MCCABE (1993)

Segundo Ruthven (1984) as Isotermas de adsorção podem ser classificadas segundo a sua porosidade. Existindo seis classes de isotermas Figura 6, os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938.

Figura 6 - Representação esquemática dos seis modelos de adsorção para gases



Fonte: IUPAC (1985)

A isoterma tipo I é característica de sólidos microporosidade, aonde a quantidade adsorvida tende para um valor limite quando  $p/p_0 \rightarrow 1$  e dependente do

volume de microporos. As isotermas tipo **II e IV** é característica de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente.

A isoterma tipo **III** ocorre quando a interação adsorbato-adsorvente é baixa. A isoterma tipo **IV** é característica de sólidos mesoporosos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A isoterma tipo **V** possui a mesma classificação de interação que a isoterma tipo **III**, ocorrendo a histerese devido à condensação capilar em estruturas mesoporosas (RUTHVEN, 1984; COUTO JUNIOR, 2014).

A isoterma tipo **VI** é pouco frequente e é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme.

#### 4.7.1 Modelos de Isotermas

As isotermas de Langmuir e de Freundlich são os modelos matemáticos frequentemente usados para descrever o comportamento de adsorção em fase líquida, porém outros modelos como equações híbridas são utilizadas para interpretação de dados das isotermas, dentre esses modelos estão a equação de Temkin, Slips, Tóth e Redlich-Peterson (COUTO JUNIOR, 2014).

##### *Isoterma de Langmuir*

É uma das equações mais usada para representar o processo de adsorção, essa supõe que há uma independência e equivalência dos sítios de adsorção (ATKINS; PAULA, 2009), possui os seguintes pressupostos:

Adsorção ocorre em monocamada

Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme

A habilidade da molécula ser adsorvida independe da ocupação de sítios vizinhos, como expresso na Equação 1.

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Em que:

$q$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Um indicativo usado no modelo de Langmuir é o fator de separação ( $R_L$ ) o qual é calculado na Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \cdot C_0} \quad (2)$$

Em que:

$C_0$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

O  $R_L$  é desfavorável quando  $R_L > 1$ , linear quando  $R_L = 1$ , favorável quando  $0 < R_L < 1$  e irreversível quando  $R_L = 0$ .

*Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é empírica e costuma ser uma boa aproximação para adsorção física e é particularmente usada para líquidos (MCCABE, 1993). O modelo proposto por Freundlich considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção (FREUNDLICH, 1906) (Equação 3).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Em que:

$q_e$ : Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$K_F$ : Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{(1-(1/n))} \text{g}^{-1} \text{L}^{(1/n)}$ );

$C_e$ : concentração do soluto no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$n$ : Constante de Freundlich, adimensional.

Em que  $K_F$  e  $n$  são constantes e podem ser determinadas experimentalmente. O fator  $1/n$  significa heterogeneidade podendo variar entre 0 e 1. Quanto mais próximo de zero, mais heterogêneo (MCKAY, 1996); quando  $1/n < 1$  significa que isoterma é favorável (MCCABE, 1993).

O modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência que a cobertura se aproxime de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa. Ao analisar a Equação 3, observa-se que o valor de  $q_e$  pode continuar a aumentar, à medida que o  $C_e$  aumenta, sendo fisicamente impossível e devido a isso dados experimentais com elevados valores de  $C_e$  não são bem ajustados à equação de Freundlich (COONEY, 1999).

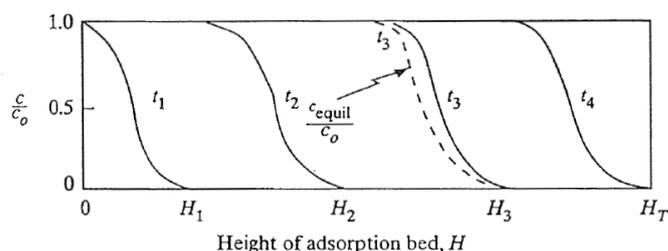
#### 4.8 ADSORÇÃO DE CORANTES EM SISTEMAS DE LEITO FIXO

Um dos métodos bastante empregados de adsorção de solutos de líquidos e gases é a adsorção em leito fixo. Nessa operação a solução a ser tratada passa em fluxo constante por uma coluna empacotada. Este sistema é mais complexo que reatores, já que em termos de equilíbrio há resistência de transferência de massa, e dessa forma é um processo instável (GEANKOPLIS, 1993).

Segundo McCabe (1993), em colunas de leito fixo a concentração da fase fluida e a fase sólida mudam conforme o tempo e a posição do leito. Nos primeiros segundos a transferência de massa ocorre na entrada da coluna, onde o fluido tem o primeiro contato com o adsorvente. Após um período curto de tempo o adsorvente próximo da entrada estará saturado e a transferência de massa e adsorção a partir desse instante ocorrem em pontos mais distantes.

Conforme é apresentado na Figura 7, observa-se que ao passar do tempo a altura aonde estará ocorrendo a transferência de massa irá mudar e se afastar da entrada da coluna. A linha tracejada em  $t_3$  indica a concentração de equilíbrio da fase sólida com o fluido.

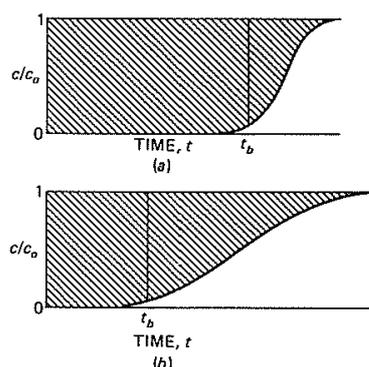
**Figura 7 - Transferência de massa em diferentes altura e tempos**



Fonte: Geankoplis (1993)

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando esta alcançará o ponto de saturação (COUTO JUNIOR, 2014). Esse ponto de saturação é determinado através das curvas de ruptura (Figura 8).

**Figura 8 - Curva de ruptura: a) transferência de massa pequena, b) transferência de massa alta**



Fonte: McCabe (1993)

Na Figura 8 observa-se que quando a zona de transferência de massa (ZTM) é estreita em relação ao comprimento do leito, a curva de ruptura será íngreme (Figura 8 a). Quando a zona de transferência de massa (ZTM) for larga a curva de ruptura será mais tênue (Figura 8b). Em casos ideais não há formação de uma curva já que não ocorre transferência de massa (MCCABE, 1993).

A forma das curvas de ruptura depende da difusão interna e transferência externa, da disposição axial e da isoterma de adsorção. Segundo Couto Junior (2014) isotermas muito favoráveis originam pequenos comprimentos de ZTM pequenos quando a coluna opera em condições mínimas difusionais.

No estudo de colunas de adsorção, alguns parâmetros operacionais descrevem o comportamento da curva de ruptura, esses parâmetros são úteis no desenvolvimento de uma coluna de leito fixo (NASCIMENTO et al., 2014).

#### 4.8.1 Cálculo dos parâmetros da transferência de massa

Alguns parâmetros de transferência de massa são determinados por meio da investigação do efeito da vazão nos processos de adsorção. Segundo Aksu & Gönen (2004) a taxa de adsorção pode ser controlada pela transferência de massa entre o adsorvato e a superfície adsorvente ou pela difusão intra-partícula.

As partículas de adsorvente possuem poros bidispersos, e podem dessa forma oferecer a resistência difusional interna para a transferência de massa (RUTHVEN, 1984). Um balanço material entre as fases sólida e líquida em um sistema de leito fixo pode ser descrito na Equação 4.

$$\varepsilon \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) + U_0 \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (4)$$

Em que:

$q$ : concentração do adsorvato no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C$ : concentração do adsorvato na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\varepsilon$ : porosidade do leito (adimensional);

$U_0$ : velocidade superficial ( $\text{cm min}^{-1}$ );

$D_f$ : coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ).

Devido à complexidade de resolução da Equação (4), modelos mais simplificados são usados para prever a adsorção em leito fixo.

No cálculo do comprimento da zona de transferência de massa (ZTM) é necessário calcular os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna ( $t_u$ ) e o tempo de saturação ( $t_s$ ). Considerando o ponto de ruptura como ( $t_r, C_r$ ).

$$t_u = \int_0^{t_r} \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) \cdot dt \quad (5)$$

Da mesma forma, o tempo de equivalência a capacidade estequiométrica da coluna ( $t_t$ ) pode ser calculado na Equação (6).

$$t_t = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \cdot dt \quad (6)$$

A partir dos tempo adimensional  $\tau$ , apresentado na Equação 7 é possível obter o comprimento da ZTM do leito. O parâmetro  $\tau$  é a fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura.

$$\tau = \frac{t_u}{t_t} \quad (7)$$

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (8)$$

$$H_t = H_u + ZTM \quad (9)$$

Logo ZTM:

$$ZTM = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (10)$$

Em que:

$H_u$ : altura útil (cm);

$H_t$ : altura total do leito (cm);

$\tau$ : tempo adimensional;

$t_t$ : tempo de equivalência a capacidade estequiométrica (min);

$t_u$ : tempos equivalentes à capacidade útil da coluna (min).

#### 4.8.2 Cinética de Adsorção em coluna de leito fixo:

O modelo de Thomas é um dos mais utilizados no estudo do desempenho de colunas de leito fixo. Neste modelo é assumido que a cinética de adsorção segue o modelo de Langmuir, sem dispersão axial e que a força motriz obedece a cinética de adsorção de segunda ordem reversível (LÓPEZ-CERVANTES et al., 2018). A forma linearizada é expressa na Equação 11.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot w}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t \quad (11)$$

Em que:

$k_{Th}$ : constante cinética de Thomas ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ );

$q_0$ : quantidade de corante no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$Q$ : vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ );

$C_0$ : concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$w$ : massa de adsorvente (g).

No modelo de Adams-Bohart é assumido que a taxa de adsorção é proporcional à quantidade residual do adsorvente e à concentração de adsorbato. Esse modelo é usado para descrever a parte inicial da curva de ruptura (HAN et al., 2008), conforme a Equação 12.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot \frac{Z}{F} \quad (12)$$

Em que:

$k_{AB}$ : constante de Adams-Bohart ( $\text{mg min}^{-1}$ );

$C_0$ : concentração inicial ( $\text{mg min}^{-1}$ );

$t$ : tempo (x);

$N_0$ : máxima quantidade adsorvida ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$Z$ : profundidade do leito (cm);

$F$ : velocidade linear ( $\text{cm min}^{-1}$ ).

*Modelo de Yoon-Nelson:*

O modelo proposto por Yoon-Nelson assume que a probabilidade de adsorção do adsorbato é inversamente proporcional a cobertura da superfície e a probabilidade de ruptura do leito (AHMAD; HAMEED, 2010). É um modelo teórico simples, que não necessita de um conhecimento aprofundado das características do adsorbato e adsorvente (PATEL, 2019), conforme a Equação 13.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0 - C_i}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN} \quad (13)$$

Em que:

$k_{YN}$ : constante de Yoon- Nelson ( $\text{min}^{-1}$ );

$\tau$ : tempo 50% de saturação (min);

$t$ : tempo (x).

Para estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente pode ser aplicada a Equação 14 (LIAN, WANG, 2002).

$$q_{max} = \frac{\tau \cdot W \cdot C_0}{m} \quad (14)$$

Em que:

$W$ : vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ );

$C_0$ : concentração ( $\text{mg mL}^{-1}$ );

$m$ : massa (g).

## 5 METODOLOGIA

Nesse capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram usados na parte experimental do TCC, desde a caracterização e preparo do lodo pirolisado e funcionalizado até os ensaios para avaliar a eficiência de remoção do corante preto reativo 5 (*Reactive Black 5*) na coluna de leito fixo.

Esse trabalho é complemento da tese de doutorado em andamento intitulada “Lodo secundário de esgoto sanitário como adsorvente alternativo para remoção de corante preto reativo 5 em solução aquosa” da doutoranda Daiane Cristina Freitas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC-CT).

### 5.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

A amostra de lodo anaeróbio foi coletada na Estação de Tratamento de Esgotos de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (tipo UASB). A nomenclatura, que será usada para designar os adsorventes é LI para lodo *in natura*, LP para lodo pirolisado e LF para lodo funcionalizado.

### 5.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

A amostra de lodo *in natura* foi seca em estufa por 24 h a 105 (5) °C para diminuição da umidade, posteriormente foi triturada em um moinho de panelas. A fim de promover homogeneização, a amostra triturada foi peneirada em agitador de peneiras Bertel utilizando frações de 0,6 mm a 0,075 mm.

A etapa de pré-tratamento (secagem e moagem) foi realizada apenas no lodo *in natura*, e a partir deste seco e triturado foram preparados os demais adsorventes, lodo pirolisado (LP) e o lodo funcionalizado (LF).

## 5.3 PREPARO DOS ADSORVENTES

Após o pré-tratamento e o ensaio granulométrico, foram realizados os tratamentos físico-químicos (térmico) e químico nas amostras do lodo de esgoto.

### 5.3.1 Tratamento físico-químico (térmico)

Aproximadamente 100 g das amostras de lodo *in natura* foram levadas à mufla a temperatura de 200 °C durante três horas. Após esse período, aumentou-se a temperatura para 500 °C e as amostras permaneceram nessa temperatura por mais uma hora, de acordo com procedimentos descritos por Vaques (2008).

### 5.3.2 Tratamento químico

O tratamento químico teve como objetivo a modificação da superfície do adsorvente, a fim de aumentar sua capacidade adsortiva, de acordo com metodologia proposta por Sonai et al. (2016).

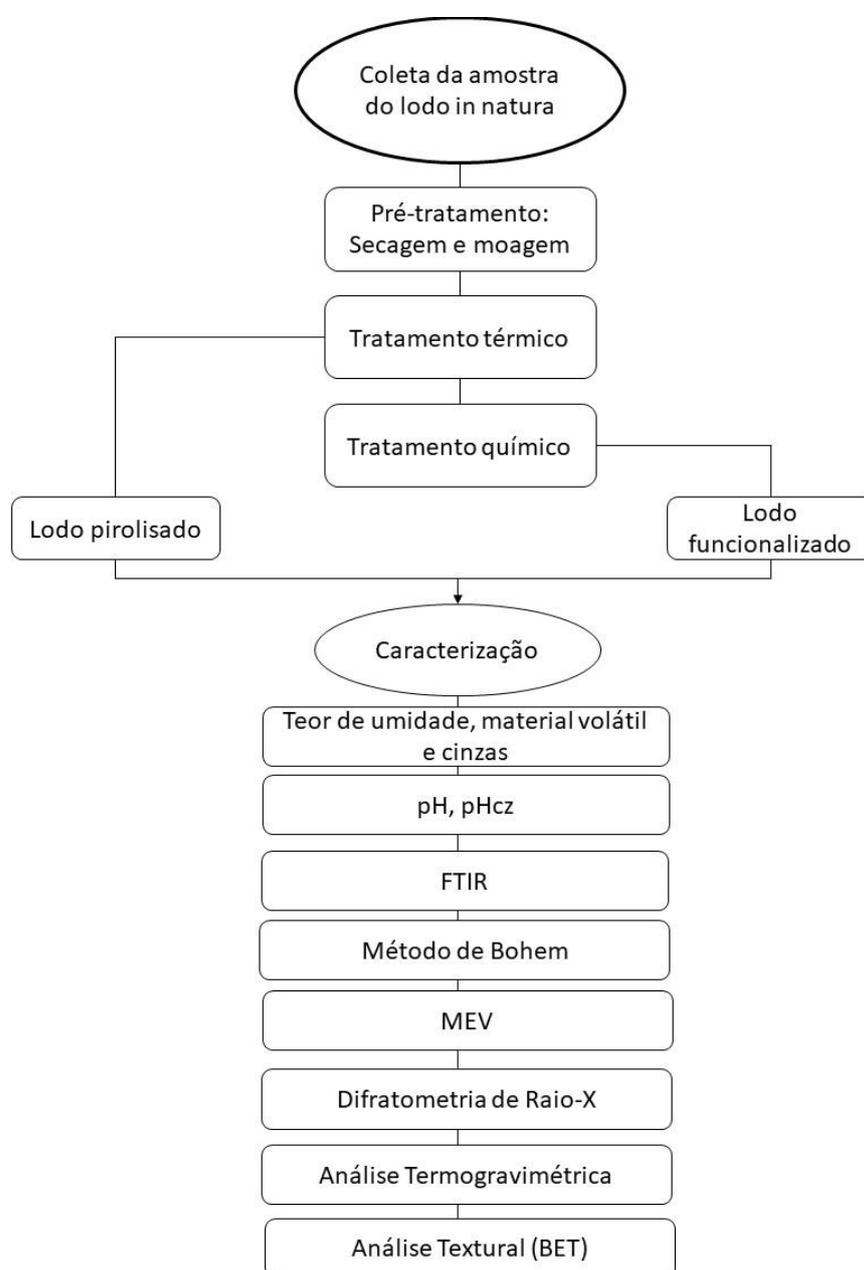
Um grama do lodo pirolisado foi colocado em contato com 50 mL de uma solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em erlenmeyer de 125 mL, e este sistema foi mantido em incubadora *shaker* a 25 °C sob agitação de 115 rpm durante 3 h.

O material sobrenadante obtido foi filtrado em papel filtro qualitativo e o material sólido retido nos erlenmeyers foi lavado com aproximadamente 30 mL de água deionizada e em seguida, foi seco em estufa a 105 °C até obtenção de massa constante.

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE

Na Figura 9 são apresentadas as caracterizações que foram realizadas. As caracterizações físico-químicas dos materiais adsorventes foram realizadas com o objetivo de correlacioná-las com suas capacidades adsorptivas.

**Figura 9 – Fluxograma das principais etapas experimentais e caracterizações físico-químicas realizadas.**



Fonte: Autoria própria (2019)

#### 5.4.1 Teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade dos materiais adsorventes foram realizados ensaios em triplicata seguindo a norma ASTM D 2867 (2004). Inicialmente foram acondicionadas aproximadamente dois gramas do material adsorvente (LP e LF) em cápsulas de porcelana previamente taradas e pesadas. Posteriormente, as cápsulas com as amostras foram levadas à estufa por 3 h a 150 (5) °C. Após esse tempo as cápsulas foram acondicionadas no dessecador até atingirem temperatura ambiente, e, posteriormente, foram determinadas suas massas na balança analítica. O teor de umidade foi calculado de acordo com a Equação 15.

$$TU (\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (15)$$

Em que:

*TU*: teor de umidade (%);

*B* = Massa do recipiente (g);

*C* = Massa do recipiente com a amostra original (g);

*D* = Massa do recipiente com a amostra seca (g).

#### 5.4.2 Teor de material volátil

Para determinação do teor de materiais voláteis foi utilizada a norma ASTM D 5832-98 (2003). Com as capsulas já calcinadas, pesadas e taradas, foi acondicionado aproximadamente 1,0 g do material adsorvente em cada cápsula. Os conjuntos massa do material + cápsula foram mantidos na mufla a 950 (25) °C por 7 minutos (10 s). O teor de material volátil foi determinado em triplicata segundo a Equações 16 e 17.

$$P.P\% = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (16)$$

Em que:

*P.P%*: Perda de peso (%);

*B*= Massa do recipiente (g);

*C*= Massa do recipiente com a amostra original (g);

*D*= Massa do recipiente com a amostra seca (g).

Cálculo do teor de material volátil:

$$M.V = P.P\% - TU \quad (17)$$

Em que:

*M.V*: materiais voláteis (%);

*TU*: Teor de umidade (%);

*P.P%*: perda de peso (%).

#### 5.4.3 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada em triplicata de acordo com a norma ASTM D 2866-94 (1998). Inicialmente três cápsulas de porcelana foram colocadas na mufla a 650 (20) °C durante uma hora. Após o resfriamento das cápsulas até a temperatura ambiente foi adicionado 1,0 g do material adsorvente, previamente, seco em estufa. Novamente, levou as cápsulas a mufla a 650 (25) °C por 8 h para a carbonização da amostra, quando as amostras estiverem em temperatura ambiente determinou a massa. O teor de cinzas foi determinado pela Equação 18.

$$\text{teor de cinzas}\% = \frac{\text{massa de sólidos restantes}}{\text{massa inicial de amostra}} \times 100 \quad (18)$$

#### 5.4.4 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

O método utilizado para determinação do ponto de carga zero é o experimento dos onze pontos adaptado de Babic et al. (1999). Este experimento foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Inicialmente, foi acondicionado 0,1 g da amostra em erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL de solução  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaCl, sendo mantidos na agitação de 150 rpm por 24 h a 25 °C. Foi variado o pH da solução de (NaCl –  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Após o período de agitação, as soluções foram filtradas e novamente medido o pH. O gráfico pH final *versus* pH inicial foi plotado em *softwares* gratuitos.

#### 5.4.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Com as análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi possível obter maiores informações sobre os grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente. Essa análise foi realizada no Laboratório de Análise Químicas (LAMAQ) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Neste ensaio, as amostras foram colocadas na estufa a 100 °C por 3 h, a fim da remoção da umidade. Após o resfriamento da amostra, foi adicionado brometo de potássio para confecção de pastilhas. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.4.6 Método de Boehm

As propriedades ácidas do material adsorvente foram definidas pela metodologia de Boehm (1994) e Sonai et al. (2016). Inicialmente, 0,5 g do material adsorvente foi acondicionado em erlenmeyers de 125 mL, e adicionados 50 mL da solução padronizada 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. A solução ficou em contato com o material adsorvente por 24 h sob agitação. Após esse período, a amostra foi filtrada e titulada com solução padrão de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl. Foi repetida a mesma metodologia para as soluções padrões de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>.

#### 5.4.7 Análise Termogravimétrica

Através dessa análise foi possível verificar as mudanças da massa em relação à temperatura. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização do NPT (Núcleo de Pesquisa Tecnológica) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Primeiramente foi realizada a limpeza do equipamento para obtenção do branco e verificação da normalidade do equipamento, usando o padrão oxalato de cálcio monohidratado. As análises das amostras do LP e LF foram realizadas após serem verificadas as condições de operação da termobalança. As curvas foram obtidas em uma termobalança BP Engenharia, modelo RB-3000-20, com sensibilidade de 0,01 g, taxa de aquecimento de 10,0 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 1100 °C sob atmosfera de ar ambiente e cadinhos de níquel suspensos por haste de alumina.

#### 5.4.8 Análise textural

A área específica foi calculada usando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) para faixa de pressão relativa ( $p/p_0$ ) entre 0,045 – 0,98. A análise textural foi realizada utilizando o gás nitrogênio como adsorvato e nitrogênio líquido como

líquido refrigerante, por meio de 25 pontos de adsorção e 14 pontos de dessorção. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis – UFPR, câmpus Palotina, no equipamento Nova 2000e da QuantaChrome.

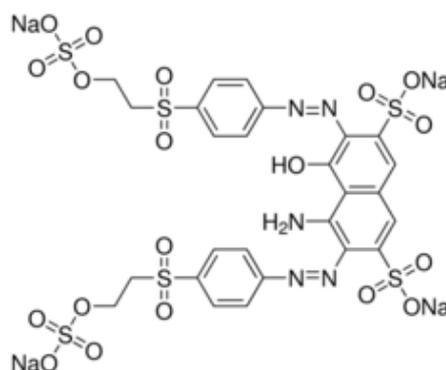
#### 5.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir dessa análise foram obtidas microfotografias da estrutura física dos diferentes materiais adsorventes (LP, LF) antes da adsorção. O ensaio foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Centro.

#### 5.5 ADSORVATO

O corante utilizado foi o Preto Reativo 5 comercializado e adquirido pela empresa Sigma-Aldrich. Na Figura 10 está apresentada a estrutura do corante e na Tabela 3 constam algumas informações da Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos FISPQ fornecida pelo fabricante.

**Figura 10 - Estrutura do Corante Preto Reativo 5 - RP-5**



Fonte: Sigma- Aldrich

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do corante

Reativo Preto 5 (RP-5)	Propriedades físicas e químicas
Fórmula	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Massa molar	991,82 g mol <sup>-1</sup>
CAS Número	17095-24-48
Grau de pureza	≥50%
Absorção máxima na região UV	593-597 nm

Fonte: Autoria própria (2019).

### 5.6.1 Varredura e Curva analítica do Preto Reativo 5

Para determinar o comprimento de onda que teve maior absorção da radiação em diferentes concentrações do corante e pH, foi utilizada metodologia proposta por Pereira (2018). Inicialmente foi preparada uma solução padrão do corante preto reativo 5 com concentração 40 mg L<sup>-1</sup> para pH de 3,5 e 11,5, com ajuste do pH com soluções NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>).

A varredura do comprimento de onda do preto reativo 5 foi feita na faixa de 190 a 1000 nm no espectrofotômetro HACH UV-Vis, modelo DR 5000, para identificar o comprimento de onda com maior absorção da radiação.

A partir dos padrões foram preparadas outras soluções realizando diluições e variando a concentração em 2, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 22, 25, 30, 35 e 40 mg L<sup>-1</sup>.

Por meio das curvas analíticas foi possível determinar os limites de detecção e limites de quantificação pelas Equações 19 e 20.

$$LD = 3,3 \cdot \frac{DP_{bco}}{b} \quad (19)$$

Em que:

*LD*: Limite de detecção (mg·L<sup>-1</sup>);

*DP<sub>bco</sub>*: Desvio padrão do branco;

*b*: Coeficiente angular da curva.

$$LQ = 10 \cdot \frac{DP_{bco}}{b} \quad (20)$$

Em que:

$LQ$ : Limite de detecção ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );

$DP_{bco}$ : Desvio padrão do branco;

$b$ : Coeficiente angular da curva.

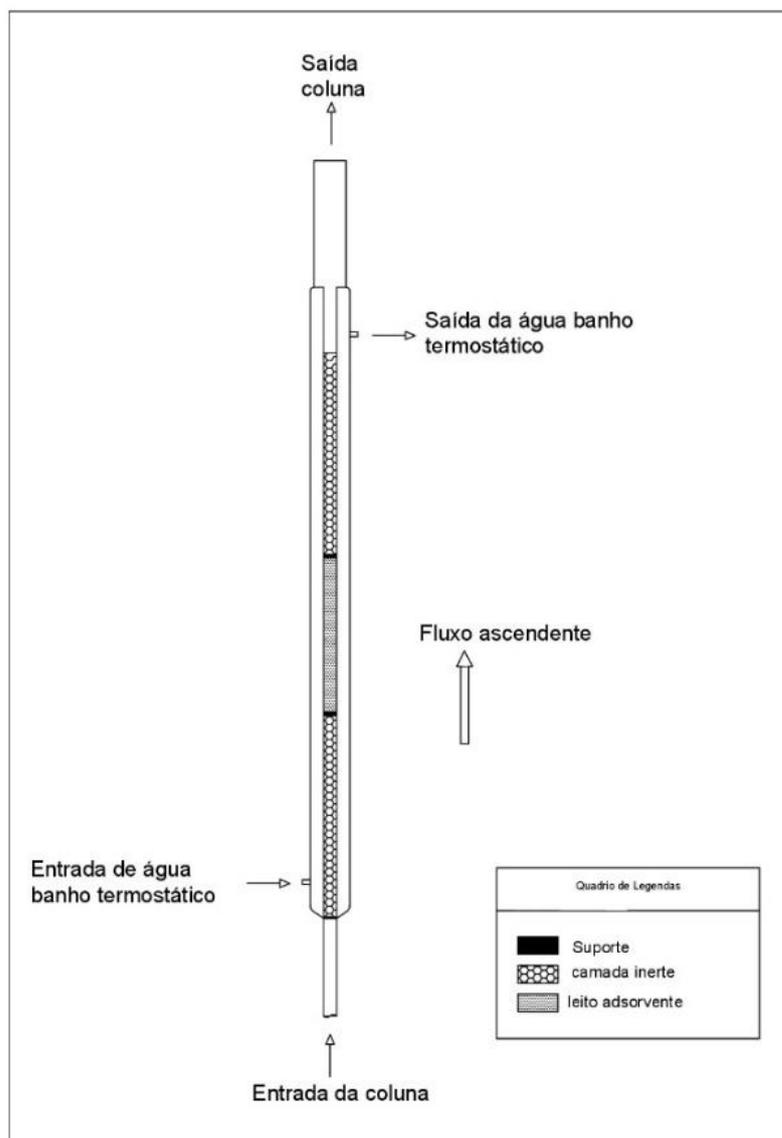
## 5.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

### 5.6.1 Montagem e ensaios cinéticos em coluna

Os ensaios em leito fixo foram realizados em um condensador Liebig com 0,86 cm de diâmetro interno e 40,16 cm de altura (Figura 11). A montagem da coluna foi feita com o preenchimento na parte inferior com material inerte (pérolas de vidro), seguida de uma camada inerte de lã de PET/algodão como suporte, seguida de uma camada do material adsorvente (altura variável de 1 a 2 cm) e nova camada de material inerte.

A coluna foi acoplada a uma bomba peristáltica (Provitec Modelo DM 25000 AX-D) e o banho termostático (314 DN Nova ética). Em todos os ensaios em leito fixo foi fixada a temperatura e pH ótimos obtidos em ensaios preliminares obtidos por Freitas (2019). Para o lodo pirolisado fixou a temperatura de 42 °C e pH de 12, já para o lodo funcionalizado fixou a temperatura de 51 °C e pH 3,4.

Figura 11 - Representação esquemática da coluna



Fonte: Autoria própria (2019)

### 5.6.2 Influência da vazão, concentração inicial e massa de adsorvente

As curvas de ruptura do corante PR 5 foram obtidas variando a massa de adsorvente de 0,33, 0,50 e 0,80 g, a vazão afluyente de 3, 5, 7 mL min<sup>-1</sup> e a concentração inicial de 19,1, 25 e 31 mg L<sup>-1</sup> de acordo com planejamento experimental realizado (5.7.3).

Para obtenção das curvas de ruptura ( $C/C_0$ ) versus tempo foram coletadas amostras em intervalos de tempo de 2 minutos nos 15 minutos iniciais e intervalos de 5 minutos após esse instante. A concentração do corante remanescente retirado na saída da coluna foi obtida através da absorbância feita no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de máxima absorção, utilizando a curva analítica.

### 5.6.3 Planejamento Estatístico

O planejamento fatorial foi feito a fim de obter resultados representativos nas condições operacionais avaliadas com reduzido número de experimentos. Com a ferramenta estatística, o *software Statistica 10.0*, foi possível avaliar o impacto de cada variável no processo adsorptivo, e por fim, obter a condição ótima da operação.

Inicialmente foi elaborado um delineamento composto central rotacional (DCCR) como planejamento dos experimentos, variando vazão, concentração inicial do corante e massa de adsorvente para cada um dos adsorventes estudados. Os planejamentos fatoriais foram 23 com níveis (-1 e +1) e triplicata no ponto central (0). No total foram realizados onze ensaios de adsorção na coluna de leito fixo usando como recheio o lodo pirolisado e o lodo funcionalizado, separadamente. As variáveis independentes foram codificadas em +1, 0, -1 de acordo com Tabela 4.

As condições de operação utilizadas no planejamento experimental para a adsorção do corante RB 5 em coluna de leito fixo são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 4 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento**

Fatores	-1	0	+1
Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	3	5	7
Massa (g)	0,33	0,5	0,80
Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	19	25	31

Fonte: Autoria própria (2019)

**Tabela 5 - Matriz do delineamento experimental das variáveis vazão, massa e concentração inicial**

<b>Ensaio</b>	<b>Vazão (mL min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Concentração inicial (mg L<sup>-1</sup>)</b>
1	3,2	0,33	19,1
2	6,8	0,33	19,1
3	3,2	0,33	30,9
4	6,8	0,33	30,9
5	3,2	0,80	19,1
6	6,8	0,80	19,1
7	3,2	0,80	30,9
8	6,8	0,80	30,9
9	5,0	0,50	25,0

Fonte: Autoria própria (2019)

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

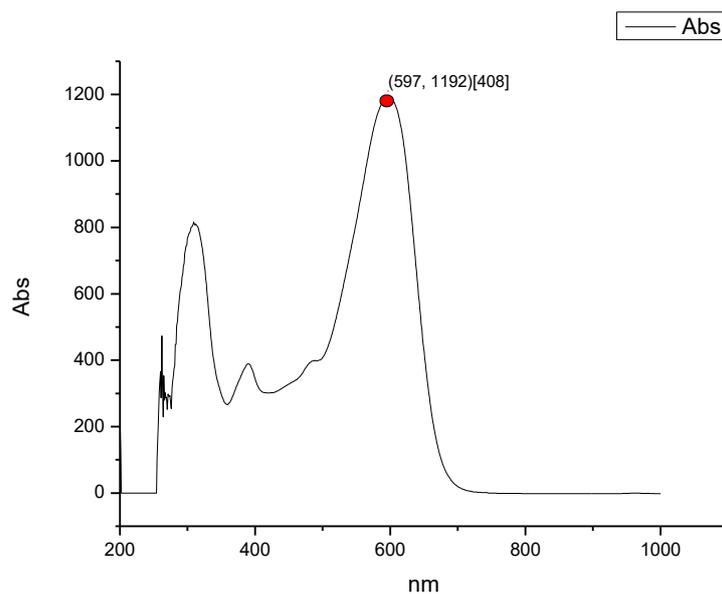
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no estudo da remoção do corante bifuncional preto reativo 5 na coluna de leito fixo preenchida com lodo funcionalizado e lodo pirolisado. Inicialmente será apresentada a caracterização destes materiais adsorventes usados. Em seguida serão apresentados os resultados da avaliação da influência da vazão, concentração inicial do adsorbato (corante preto reativo 5) e massa de adsorbente no processo adsorptivo. Com os dados experimentais obtidos foi possível simular a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo a partir de modelos matemáticos, sendo por fim também apresentados neste trabalho.

### 6.1 CURVA ANALÍTICA DO ADSORBATO e VARREDURA

Ao realizar a varredura do comprimento de onda de máxima absorção  $\lambda_{\text{máx}}$ , observou-se que não há mudança no  $\lambda_{\text{máx}}$  do corante reativo preto 5 com a mudança do pH do meio, tal comportamento foi também relatado por Ferreira (2011).

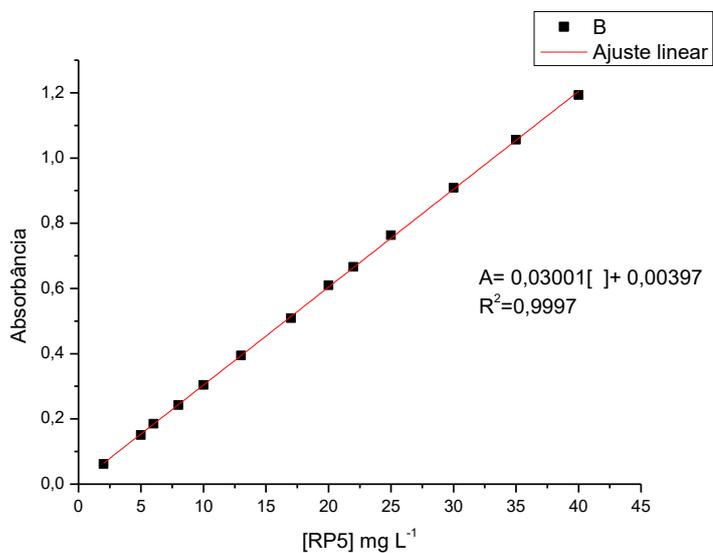
Ahmad; Hameed (2010) e Correia et al. (2018) estudaram a influência do pH na adsorção do corante RP5 em zeólita, e concluíram que o parâmetro não possui significância no processo adsorptivo.

Neste trabalho o comprimento de onda obtido foi de 597 nm (Figura 12), que está de acordo com a literatura na qual é reportado comprimento entre 592 - 599 nm.

**Figura 12 - Comprimento de onda máximo corante reativo preto 5**

Fonte: Autoria própria (2019)

Na Figura 13 é apresentada a curva analítica do corante reativo preto 5 em pH neutro, sendo a equação dessa reta utilizada para obter a concentração remanescente no efluente da coluna de leito fixo.

**Figura 13 – Curva analítica do corante reativo preto 5**

Fonte: Autoria própria (2019)

O coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), obtido pelo ajuste linear da variação da concentração do corante PR 5 pela absorbância foi de 0,9997. A fim da validação de metodologia, determinou os parâmetros como limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ). Obtendo um LD de 0,316 e um LOQ de 0,959. Pereira (2018) em estudo da adsorção do corante vermelho reativo 120, obteve um LD de 0,338 e LOQ de 1,024.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Antes da aplicação do carvão ativado advindo do lodo de ETE em processos industriais, há necessidade de conhecer as propriedades físicas, químicas e adsorptivas do material. Grande parte dos métodos hoje usados para a determinação foram desenvolvidos pela Sociedade Americana para Teste de Materiais (ASTM) (MARSH, 2006).

### 6.2.1 Teor de umidade, cinzas e material volátil

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos dos teores de umidade, materiais voláteis e de cinzas para o lodo pirolisado e funcionalizado com  $\text{HNO}_3$ .

**Tabela 6 – Resultados obtidos da caracterização físico-química**

Parâmetros	LP	LF
Teor de umidade (%)	7,87 (0,21)	0,50 (0,40)
Teor de materiais voláteis (%)	36,51 (0,98)	47,45 (0,66)
Teor de cinzas (%)	36,76 (1,86)	45,60 (0,24)

Fonte: Autoria própria (2019)

Com base nos resultados da Tabela 6 verifica-se a perda de umidade do lodo funcionalizado para o lodo pirolisado, provavelmente devido à diminuição da água ligada quimicamente. Observa-se também pequeno aumento do teor de material

volátil e cinzas no lodo funcionalizado, possivelmente devido ao tratamento químico realizado.

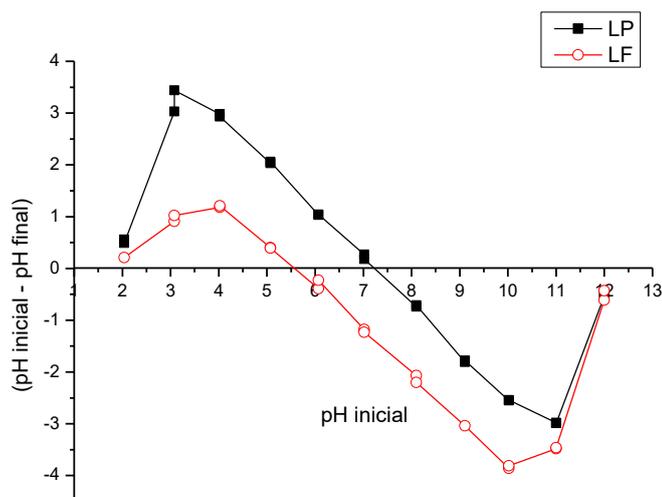
### 6.2.1 pH e $pH_{pcz}$

O ponto de carga zero é definido como o pH da solução em que a carga da superfície do adsorvente é nula. Segundo Sonai et al. (2016) quando o valor de pH da solução é maior que o  $pH_{pcz}$  a carga superficial do adsorvente será negativa, e quando o valor de pH da solução for menor que o  $pH_{pcz}$  a carga superficial do adsorvente será positiva. Segundo Aldegs et al. (2008) a combinação dos grupos funcionais presentes no lodo influencia no valor do  $pH_{pcz}$ .

Na Figura 14 são apresentados os valores obtidos do  $pH_{pcz}$  para as amostras do lodo pirolisado e lodo funcionalizado. Observa-se pH de 7,25, próximo ao neutro para o lodo pirolisado, indicando que os grupamentos básicos e ácidos são afetados de forma igual pelo pH do meio.

Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho foram alcançados por Silva et al. (2016) para lodos de estação de esgoto, de lavanderia, termicamente tratados (pirolisados) obtiveram valores de pH no ponto de carga zero de 7,2, 6,1 e 6,2. Os autores concluíram que a o acréscimo de temperatura durante a pirólise acarretou em superfície mais ácida do material.

Figura 14 – Ponto de carga zero para lodo pirolisado (■) e lodo funcionalizado (○)



Fonte: Autoria própria (2019)

Segundo Julien et al. (1998), o ácido nítrico usado na ativação química propicia uma superfície mais ácida ao carvão. Os autores concluíram que os íons  $H^+$  reagem com os grupamentos básicos, aumentando dessa forma o  $pH_{pcz}$  do carvão ativado quimicamente. Sonai et al. (2016) obtiveram pH ácido 4,0 para lodos termicamente e quimicamente ativados, e observaram aumento dos grupamentos ácidos nesse material adsorvente. Tal fato foi verificado no lodo funcionalizado deste trabalho possuindo um valor de pH próximo de 5,5.

Segundo os ensaios preliminares obtidos na tese em andamento de Freitas (2019) o pH ótimo para o processo de remoção do corante reativo preto 5 é 11,7 para o lodo pirolisado e 3,4 para o lodo funcionalizado. Tal fato evidencia que há adsorção química usando o carvão pirolisado, uma vez que em processos físicos a carga superficial do carvão tem maior impacto no processo adsorptivo.

Em teoria a superfície do carvão será negativa em pH básico, e como o corante é aniônico haverá repulsão eletrostática, porém tal efeito não foi observado. Ribas (2016) observou que o pH possui pouca influência no processo adsorptivo do corante RP5 em zeólita, e concluiu que a interação eletrostática possui pouco efeito para a adsorção do corante. Este, comportamento foi observado por Freitas (2019) para o adsorvente lodo pirolisado. Dessa forma, conclui-se que para o adsorvente LP

as interações predominantes que ocorrem na superfície do adsorvente são pontes de hidrogênio entre o grupamento hidroxila e o grupamento azo (N=N).

### 6.2.2 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O Infravermelho refere-se a parte do espectro de absorção entre a luz visível e as micro-ondas (SILVERSTEIN, 2005). Ao contrário do UV-Vis o FTIR possui baixa energia, sendo usado para detectar a vibração da molécula (LIMA, 2015). Um uso do infravermelho é fornecer a informação estrutural, já que as absorções de cada tipo de ligação são observadas em certas regiões do infravermelho Quadro 2.

Segundo Silverstein (2005) há duas regiões importantes na análise preliminar do espectro, a região de 4000-1300  $\text{cm}^{-1}$  e de 900-650  $\text{cm}^{-1}$ . As frequências mais altas referem-se aos grupos funcionais e as frequências mais baixas geralmente são devido a acoplamentos.

**Quadro 2 - Principais estiramentos**

<b>Ligação</b>	<b>Região Observada o estiramento (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
O—H	3800-2700
N—H	3500-3100
C—H	3000-2850
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1900-1500
HC≡N	2280-1940
HC≡CH	2150-2100

Fonte: Adaptado Silverstein (2005) e Pavia (2010)

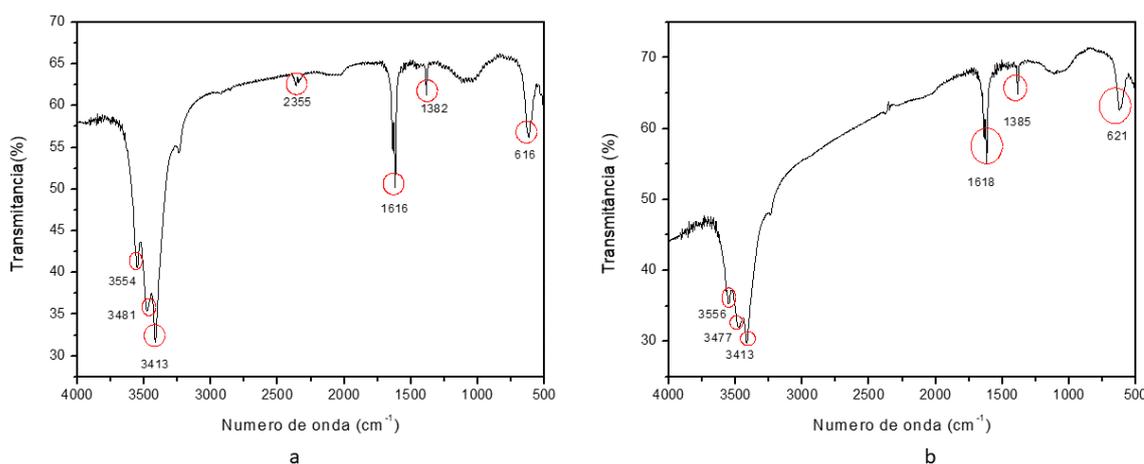
Observa-se na Figura 15, que há um pico na região da alta frequência em ambos os materiais adsorventes. Apesar desse pico estar na região característica de banda O-H, este não possui uma banda larga característica desse grupo funcional, e tal fato pode ser justificado devido ao estiramento N-H presente nessa mesma região.

Segundo Pavia et al. (2010) apesar das frequências rotacionais da molécula não serem da mesma região do infravermelho vibracional, é comum que se acoplem com as vibrações de estiramento e dobramento. Logo existe a possibilidade de ambas as bandas se sobreporem.

Sonai et al. (2016) observaram bandas correspondentes ao estiramento O-H e ao estiramento N-H nas amostras de lodo *in natura*, além da presença de bandas correspondente ao grupamento carbonila.

A presença do grupamento carbonila também foi verificada em ambos os adsorventes, e sua banda está localizada na região de  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, verificou-se a presença de estiramento C-O referente a banda na região de  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Verifica-se também a presença de uma banda de pouca intensidade na região próxima de  $2300\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\text{HC}\equiv\text{N}$  no lodo pirolisado. Essa banda foi atenuada no lodo funcionalizado e uma das possíveis causas é o tratamento ácido. Em ambos os lodos se observa no espectro (Figura 14) um pico na região de baixa frequência e pouco intenso, descartando a possibilidade da estrutura possuir anéis aromáticos, já que em aromáticos os picos nessa região são mais intensos.

**Figura 15 – Espectro do Infravermelho para o lodo pirolisado (a) e lodo funcionalizado (b)**



**Fonte: Autoria própria (2019)**

Verifica-se um desvio na linha de base maior para o lodo funcionalizado, o que segundo Pavia et al. (2010) esse comportamento é comum em partículas granulares, e amostras mais opacas.

### 6.2.3 Método Qualitativo de Bohem

A fim de quantificar os grupamentos ácidos e básicos na superfície do adsorvente foi usado o método qualitativo de Bohem no qual foi constatado aumento dos grupamentos lactônicos, carboxílicos e fenólicos após a ativação química (Tabela 7) devido ao tratamento ácido realizado. Segundo Julien et al. (1998) no tratamento ácido há abertura dos heterociclos, aumentando dessa forma os grupamentos ácidos.

O resultado dessa análise corroborou o FTIR uma vez que as bandas com maior representatividade foram as bandas características do grupamento hidroxila e carboxílico.

**Tabela 7 – Identificação dos grupos funcionais**

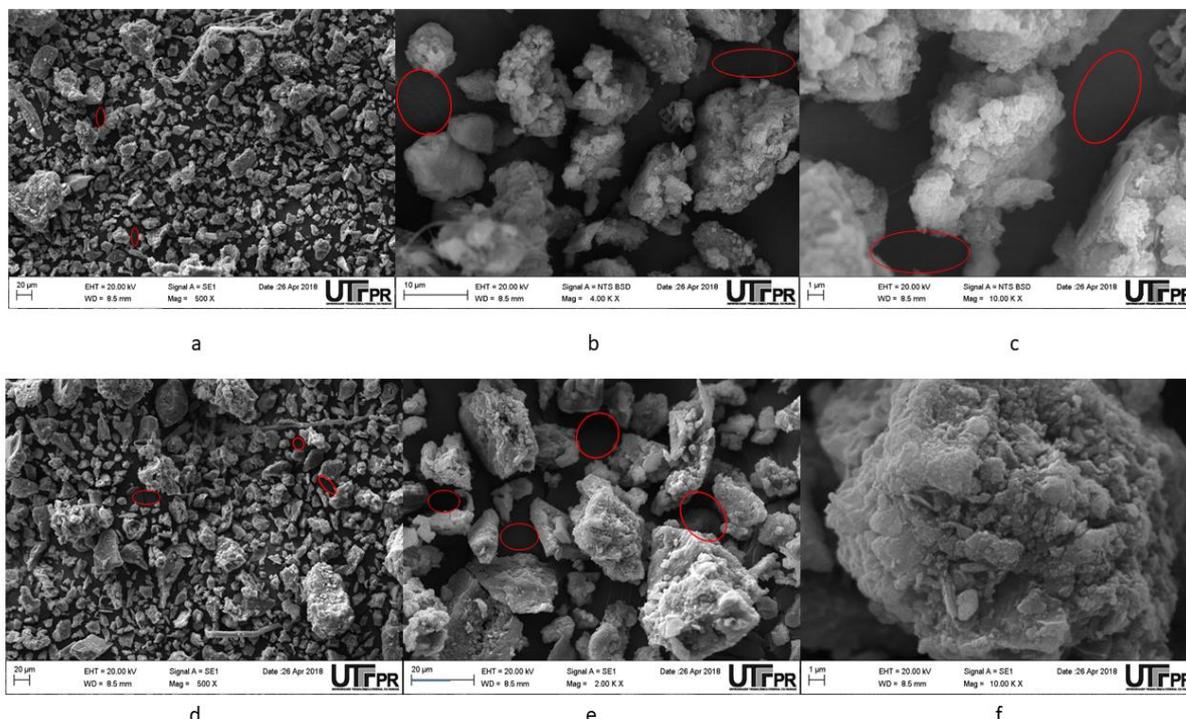
Amostras	Grupos funcionais mEq g <sup>-1</sup>					pH <sub>pcz</sub>
	Grupos carboxílicos	Grupos Lactônicos	Grupos Fenólicos	Grupos Totais ácidos	Grupos básicos	
LP	0,41 (0,02)	0,38 (0,02)	0,14 (0,03)	0,93 (0,07)	0,42 (0,03)	7,25
LF	0,87 (0,55)	0,80 (0,50)	0,37 (0,13)	2,04 (1,18)	0,50 (0,08)	5,5

Fonte: Autoria própria (2019)

### 6.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir das fotomicrografias obtidas na microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a morfologia da superfície dos adsorventes antes do processo adsortivo. Na Figura 16 a - c são representadas as micrografias obtidas na análise de microscopia do adsorvente lodo pirolisado. Observa-se, que a pesar do material possuir porosidade, a presença de cavidades não pode ser verificada para este adsorvente.

Figura 16 - Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície das amostras de lodo pirolisado antes do processo de adsorção (a) 500x (b) 4000x (c)10.000x. Para a superfície das amostras de lodo funcionalizado antes do processo de adsorção (d) 500x (e) 4000x (f)10.000x



Na Figura 16 d a f são representadas as micrografias obtidas do adsorvente lodo funcionalizado. Observa-se uma maior rugosidade em comparação ao lodo pirolisado, corroborando com os dados obtidos na análise de adsorção/dessorção de  $N_2$ , pois segundo essa análise há aumento considerável da área superficial com o tratamento químico.

### 6.2.5 Análise Termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica do lodo pirolisado e funcionalizado com  $HNO_3$  são apresentados na Tabela 8 e Figura 19.

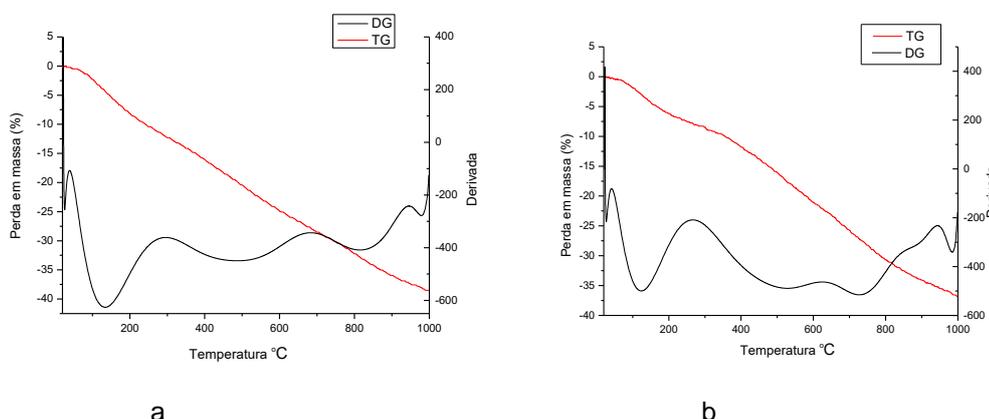
**Tabela 8 - Pontos críticos considerados ATG**

Adsorvente	Temperatura (°C)	Perda de massa %
Lodo pirolisado	41 - 266	7,60
	266 - 624	14,29
	Perda total de massa: 36,92%	
Lodo funcionalizado	39-295	11,83
	295-682	15,72
	Perda total de massa: 38,52%	

Fonte: Autoria própria (2019)

Na Figura 17 são apresentadas as análises termograviméticas do lodo funcionalizado e pirolisado. Verifica-se a perda de massa de aproximadamente 4,07% de 21 °C a 130 °C, 12,30% de 200 °C a 500 °C e 12,20% de 600 °C a 950 °C nas amostras do lodo pirolisado; e perda de massa de aproximadamente 3,33% de 21 °C a 130 °C, 10,10% de 200 °C a 500 °C e 15,53% de 600 °C a 950 °C nas amostras do lodo pirolisado.

Han et al. (2013) reportaram comportamento parecido para lodo termicamente e quimicamente ativado com HCl, Os autores verificaram perda de massa de 5,5% até 220 °C devido à perda de umidade do material, e perda mais acentuada de massa entre 220-470 °C causada pela perda de matéria orgânica e inorgânica. Por fim, os autores atribuíram que a perda de massa de 8% entre 470 °C – 1000 °C deve-se à geração de gases monóxido e dióxido de carbono.

**Figura 17 - Análise Termogravimétrica a) lodo funcionalizado. B) lodo pirolisado**

Fonte: Autoria própria (2019)

Pereira et al. (2019) reportaram perda de massa de 54% para amostras do *lodo in natura* e de 23% para amostras do lodo termicamente ativado. Os autores concluíram que esse comportamento se deve à volatilização de parte da matéria orgânica durante o tratamento térmico.

Dessa forma se conclui que o pico DG que inicia na temperatura 21 °C a 130 °C, correspondendo a perda de umidade do adsorvente. Além disso constata-se que a perda de massa entre 200 °C a 500 °C pode ser atribuída à volatilização da matéria orgânica e inorgânica presente no material. A perda de massa que ocorre entre 600-900 °C deve-se à perda de gases.

#### 6.2.6 Análise textural

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> proporcionam a caracterização física do material adsorvente quanto a sua porosidade. Os parâmetros obtidos com esta análise foram área específica, volume total de poros, diâmetro dos poros e volume do microporos (Tabela 9).

Os valores obtidos de área específica estão abaixo dos resultados reportados por outros trabalhos que usaram lodo de ETE (RIO et al., 2005; WANG et al. 2011). Uma das possíveis justificativas é nível de matéria orgânica variar, ou seja, os lodos estudados por esses trabalhos deviam possuir carga orgânica maior que o lodo precursor dos materiais adsorventes estudados no presente trabalho. Segundo Pereira et al. (2003) a remoção dos materiais voláteis aumenta a porosidade do material. Dessa forma quanto menos matéria orgânica menor será a porosidade do material.

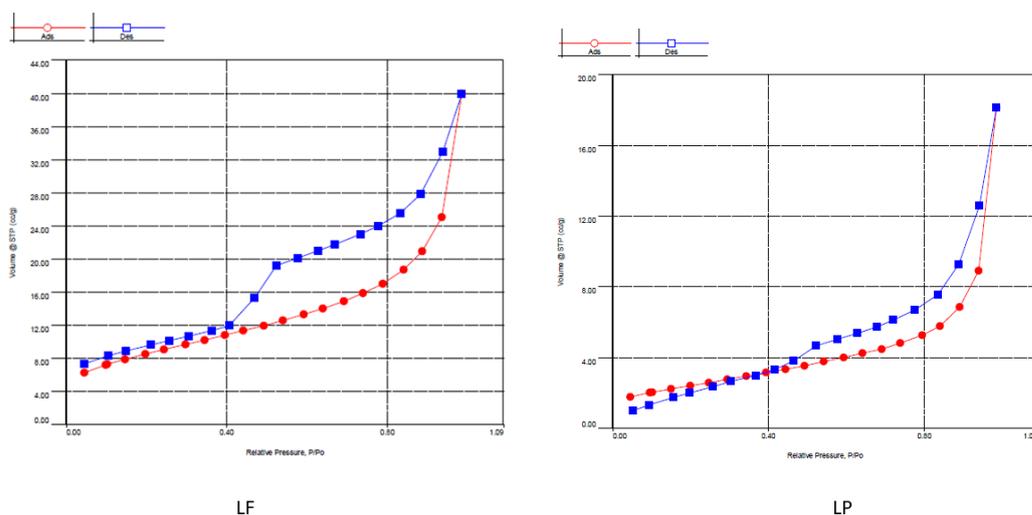
Resultado parecido ao obtido neste trabalho foram reportados por Sonai et al. (2016), que verificaram área superficial de 44 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para lodo quimicamente tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os autores classificaram também o material como mesoporoso devido as suas características físicas.

Tabela 9 - Área superficial e porosidade dos adsorventes

Adsorventes	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume total (g cm <sup>-3</sup> )	Volume microporos (g cm <sup>-3</sup> )	Diâmetro (Å)
LP	9,644	0,0280	0,003	20,016
LF	33,988	0,061	0,002	20,133

Fonte: Autoria própria (2019)

Na Figura 18 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras de lodo pirolisado e lodo funcionalizado..

Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

Fonte: Autoria própria (2019)

A partir da Figura 18, pode-se concluir que a isoterma é do tipo IV para ambos os adsorventes, indicando presença de mesoporos. Segundo a classificação de Giles et al. (1974) é uma isoterma do tipo H3, indicando que o material adsorvente possui alta afinidade com o adsorbato. Segundo Marsh (2016) a histerese é devido à condensação que ocorre nos mesoporos.

Comparando os dois materiais adsorventes observa-se aumento da área superficial e do volume total de poros no lodo funcionalizado devido ao tratamento químico, o qual aumentou a rugosidade do material. Ross et al. (2006) reportaram

melhores resultados da ativação química do que a ativação térmica para lodos de ETE.

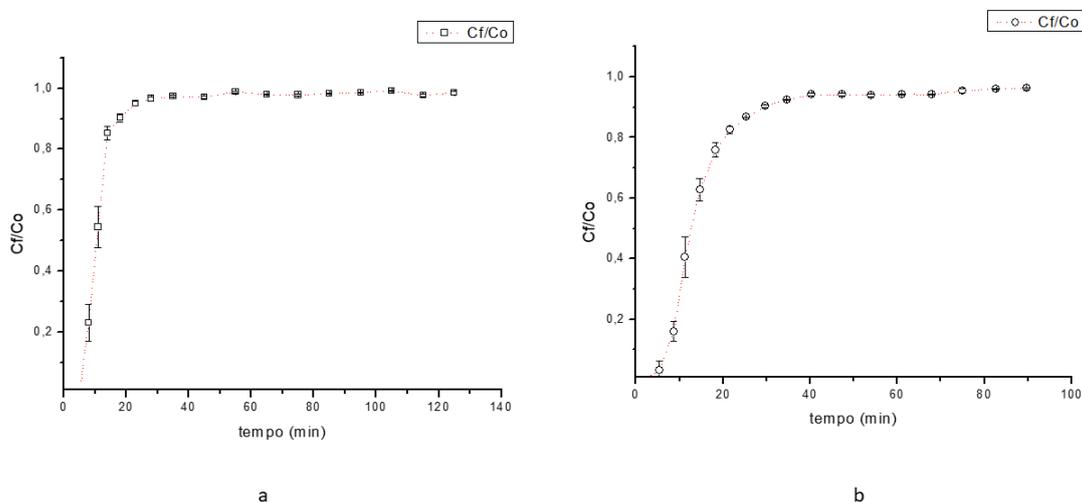
### 6.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A fim de verificar o comportamento dos adsorventes em fluxo contínuo foram realizados ensaios em coluna de leito fixo (Figura 12). O desempenho da coluna de leito fixo foi descrito por meio das curvas de ruptura. Segundo McCabe (1993), as curvas de ruptura são influenciadas pela massa de adsorvente, vazão e concentração inicial de adsorvato.

No presente trabalho as curvas foram realizadas até a saturação do adsorvente, no qual a concentração de saída atinge 90%, ou seja ( $C_f/C_0=0,90$ ) e para o planejamento experimental a resposta utilizada foi o tempo de 50% de saturação do leito, obtido pelo ajuste não linear usando a equação de Yoon-Nelson.

Com a finalidade de verificar a reprodutibilidade dos dados experimentais, foi realizada triplicata no ponto central no planejamento estatístico para cada material adsorvente (Figura 19).

**Figura 19 - Reprodutibilidade dos dados experimentais em coluna de leito fixo para o corante RP5 (vazão 5 mL min<sup>-1</sup>; concentração 25 mg L<sup>-1</sup>; massa 0,5 g) para o lodo pirolisado (a) e para o lodo funcionalizado (b)**



**Fonte: Autoria própria (2019)**

Obteve-se desvio padrão médio de 0,013 para o lodo funcionalizado e de 0,015 para o lodo pirolisado, concluindo dessa forma que há reprodutibilidade.

### 6.3.1 Análise estatística dos planejamentos experimentais

Com o objetivo de verificar o efeito de diferentes variáveis de entrada, um planejamento fatorial foi realizado para os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo para remoção do corante Preto Reativo 5 utilizando como recheio o Lodo Pirolisado e Lodo Funcionalizado. Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos para os dois planejamentos para a variável resposta tempo de 50% de saturação.

No Apêndice B, é possível verificar as curvas de ruptura obtidas, individualmente, nos ensaios em leito fixo com base no planejamento estatístico para as remoções do corante.

É possível verificar na Tabela 10, que o maior tempo de 50% de saturação do leito foi no ensaio 7 com vazão de 3,2 mL min<sup>-1</sup>; massa de 0,8 g, e concentração inicial do corante de 30,9 mg L<sup>-1</sup> para o lodo pirolisado e funcionalizado.

**Tabela 10 - Planejamentos experimentais para o lodo pirolisado (LP) e para o lodo funcionalizado (LF).**

Ensaio	Variáveis Codificada			Variáveis Decodificada			Tempo de 50% saturação (min)	
	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Massa (g)	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Massa (g)	Concentração inicial (mg L <sup>-1</sup> )	LP	LF
1	-1	-1	-1	3,2	0,33	19,1	17,91	35,38
2	+1	-1	-1	6,8	0,33	19,1	6,98	14,15
3	-1	-1	+1	3,2	0,33	30,9	22,41	34,02
4	+1	-1	+1	6,8	0,33	30,9	7,65	15,82
5	-1	+1	-1	3,2	0,80	19,1	22,23	41,66
6	+1	+1	-1	6,8	0,80	19,1	10,58	19,01
7	-1	+1	+1	3,2	0,80	30,9	36,74	41,79
8	+1	+1	+1	6,8	0,80	30,9	12,41	16,79
9	0	0	0	5,0	0,50	25,0	9,66	19,08
10	0	0	0	5,0	0,50	25,0	9,73	18,96
11	0	0	0	5,0	0,50	25,0	9,99	19,52

Fonte: Autoria própria (2019)

Os valores da estimativa do efeito para o processo de adsorção em coluna de leito fixo do corante RP5 utilizando o LP e LF são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11 - Efeitos para as variáveis vazão, concentração inicial do corante e massa no processo de adsorção em leito fixo usando LP e LF como recheio.**

	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão	T	p
LP	Média do Intercepto	6,5574	1,046198	4,8712	0,001716
	Vazão (L)	-15,4175	1,281326	-12,0325	0,001235
	Vazão (Q)	14,6408	2,453553	5,9672	0,009417
	Concentração Inicial		1,281326	4,1968	0,024681
	Massa	6,7525	2,453553	5,2699	0,013318
	Vazão x Concentração	-4,1275	1,281326	-3,2213	0,048537
	Vazão x Massa	-2,5725	1,281326	-2,0077	0,13829
	Concentração x Massa	2,7925	1,28136	2,1794	0,117417
	Média do Intercepto	19,1867	0,5835	32,8787	0,000062
	LF	Vazão (L)	-10,9439	0,714688	-30,6256
Vazão (Q)		8,06465	1,3685	11,7856	0,001313
Concentração Inicial		-0,5972	0,714688	-0,8357	0,464662
Massa		2,5448	0,714688	7,1321	0,005674
Vazão x Concentração		0,0527	0,714688	0,0738	0,945809
Vazão x Massa		-1,9127	0,714688	-2,6763	0,075283
Concentração x Massa		-0,4722	0,714688	-0,6608	0,555966
Massa					

**Legenda: (L) – Linear; (Q) – Quadrático; Erro padrão do efeito; Erro padrão do coeficiente, T – t de Student**

**Fonte: Autoria própria (2019)**

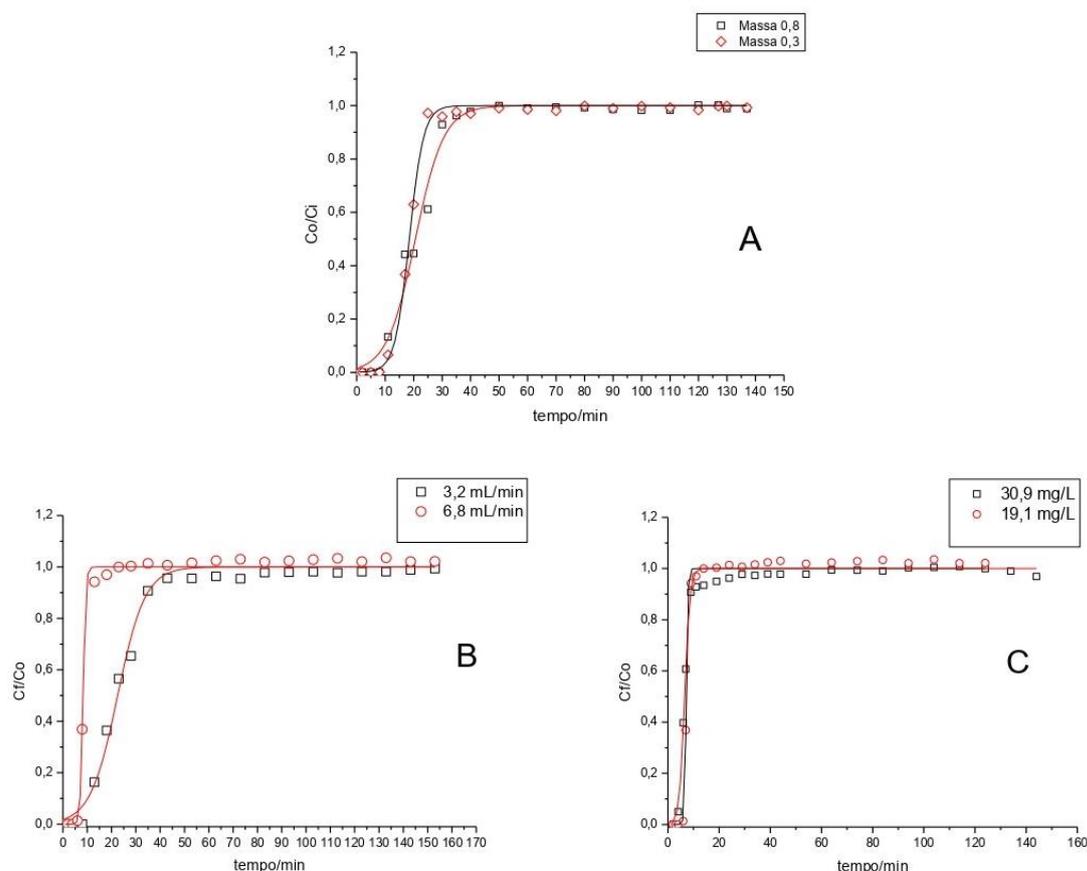
Observa-se na Tabela 11 que a vazão possui significância no processo adsorptivo, e seu efeito negativo para ambos os adsorventes. A partir desse resultado, concluiu-se que quanto maior a vazão menor será o tempo de saturação do leito. Afrose et al. (2016) verificaram comportamento parecido ao estudar lodo de estação de tratamento de esgoto para remoção do corante reativo vermelho 24. Os autores concluíram que quanto menor a vazão maior será o tempo de saturação do leito.

Ao analisar a Figura 20 e 21 é possível verificar que com o aumento da vazão há diminuição do tempo de zona de transferência de massa (ZTM) da coluna, logo o contato do adsorbato com os poros do adsorvente é baixo, diminuindo a eficiência da coluna. Além disso, verificou-se um baixo tempo de ZTM para o lodo pirolisado até em vazões baixas (Figura 21). Esse resultado está de acordo com os dados obtidos na Tabela 10 (resposta saturação), já que se nota baixo tempo de 50% de saturação do leito, concluindo dessa forma que há saturação rápida do leito.

Uma possível justificativa para tal comportamento é a diminuição da capacidade adsorptiva do leito devido ao empacotamento.

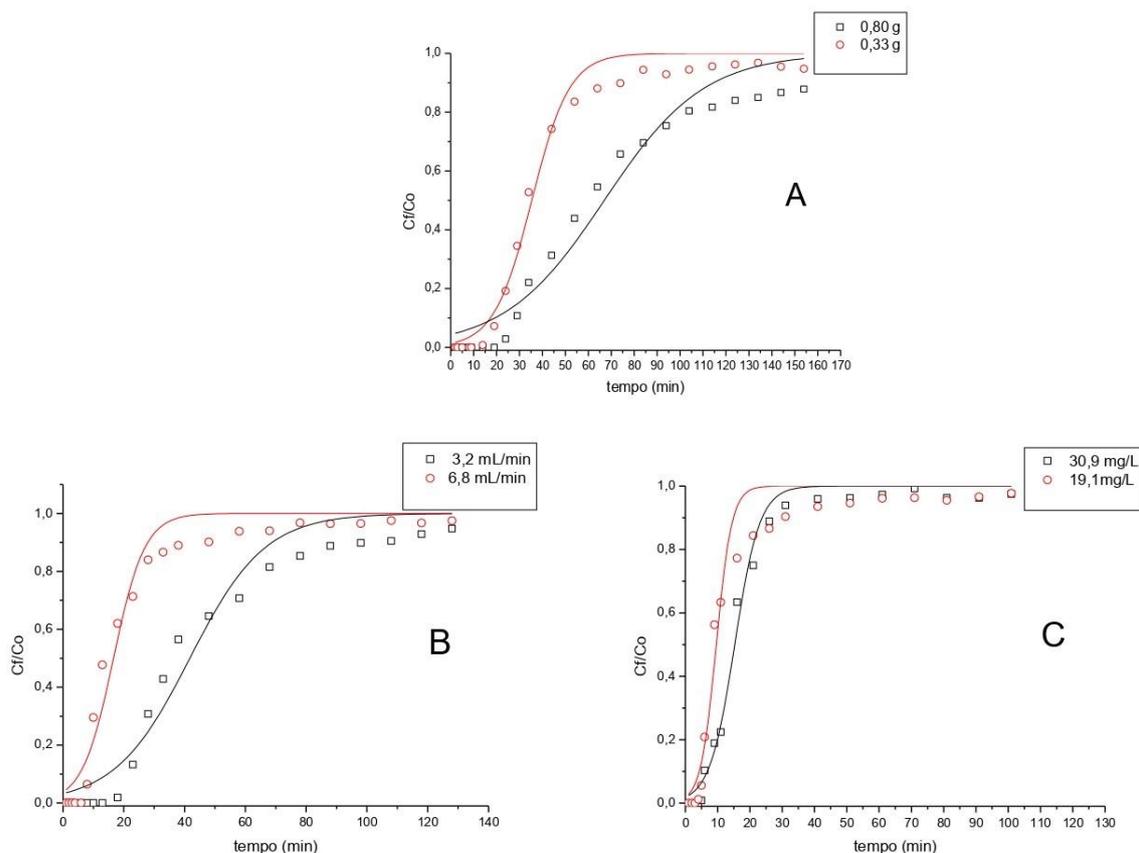
Al-Delgs et al. (2016) também verificaram formação de tempo de ruptura precoce em ensaios em bancada. Segundo os autores esse comportamento é devido ao tempo de equilíbrio cinético de adsorção do corante reativo ser alto. Estudando a adsorção do corante reativo velho 120, Pereira (2018) obteve tempo de equilíbrio para o corante de 90 a 120 min para o lodo pirolisado e o lodo funcionalizado. Dessa forma, uma possível justificativa para um tempo de ruptura ser curto, é o não alcance do equilíbrio de adsorção do corante e do adsorvente.

**Figura 20 - Influência da concentração inicial de corante, massa e vazão na adsorção do corante RB5. A: Ensaio 1 e 5, B: Ensaio 3 e 4 e C: Ensaio 2 e 4, para o lodo pirolisado**



Fonte: Autoria própria (2019)

**Figura 21 - Influência da concentração inicial de corante, massa e vazão na adsorção do corante RB5. A: Ensaio 1 e 5, B: Ensaio 3 e 4 e C: Ensaio 2 e 4, para o lodo funcionalizado**

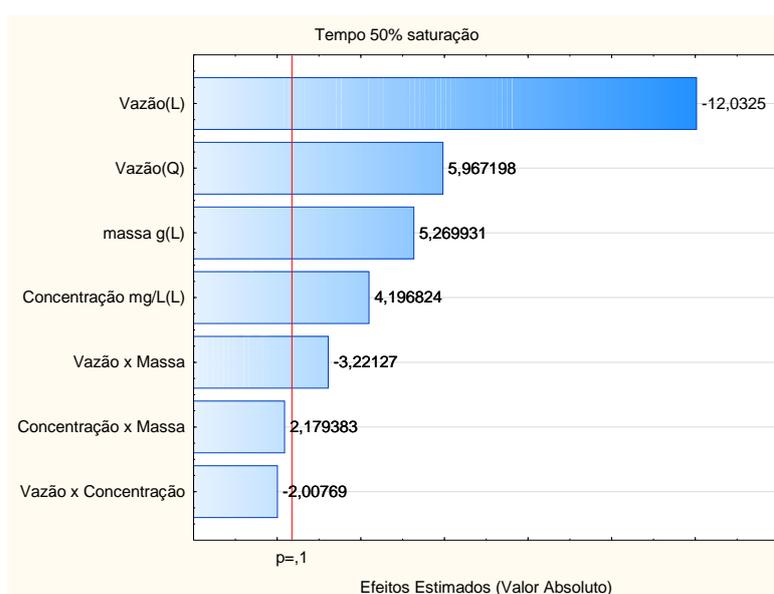


**Fonte: Autoria própria (2019)**

Ao contrário da vazão a massa possui efeito positivo para ambos os adsorventes, sendo observado nas Figuras 22 e 23. Segundo Alimohammadi et al. (2016), o aumento da massa (altura do leito) proporciona maior número de sítios livres. Dessa forma, a eficiência de remoção será melhor, e conseqüentemente um maior tempo de saturação do leito.

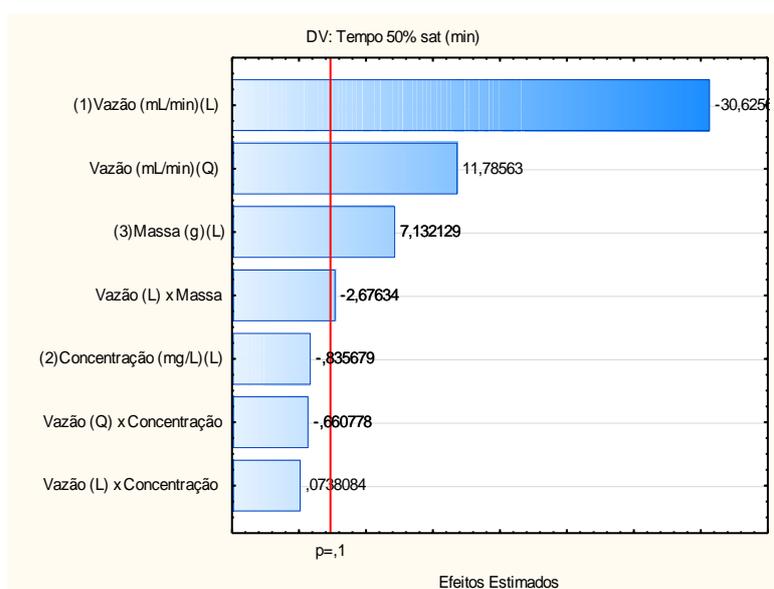
Nas Figuras 22 e 23 é possível visualizar os efeitos lineares, quadráticos e da interação das variáveis estudadas. Observa-se que os efeitos considerados significativos estão situados a direita da linha vermelha, esse resultado corroborou com os dados obtidos na Tabela 11.

**Figura 22 - Gráfico Pareto do Lodo Pirolisado**



Fonte: Autoria própria (2019)

**Figura 23 - Gráfico Pareto do Lodo Funcionalizado**



Fonte: Autoria própria (2019)

A concentração possui efeito positivo para o lodo pirolisado e é insignificante para o processo adsorptivo para o lodo funcionalizado. Tal comportamento não é relatado na literatura (AFROZE; SEN; ANG, 2016; AUTA; HAMEED, 2013; ROZADA et al., 2003). Uma vez que esperaria que com o aumento concentração do adsorbato houvesse uma saturação mais rápida do leito, uma

possível justificativa é a curta faixa escolhida para o planejamento estatístico (19,1 - 30,9) mg L<sup>-1</sup>, para melhor estudo dessa variável alguns trabalhos variam em torno de  $\pm 50$  mg L<sup>-1</sup>.

Ribas (2016) verificaram que a concentração possui menor efeito para o carvão quimicamente ativado. Segundo os autores a superfície do carvão ativado quimicamente possui balanço de cargas maior positivas, como o corante é aniônico há gradiente que aumenta o processo de transferência de massa e diminui o tempo de ruptura da curva.

A fim de descrever um modelo matemático que descrevesse os dados experimentais foram excluídos os valores não significativos obtidos na análise ANOVA. Segundo Ribas (2016) o modelo é considerado adequado quando o F calculado possui um valor menor que o F tabelado.

**Tabela 12 - Análise da variância para adsorção em leito do corante PR 5**

	Parâmetro	SQ	G	MQ	F	Ftab
	Regressão Modelo	775,42	5	155,08	10,7579	3,780
LP	Resíduo	28,84	2	14,4158		
	Erro	9,85	3	3,28		
	Total	814,10	10			
	Regressão Modelo	1159,32	4	289,83	746,3328	4,325
LF	Resíduo	1,17	3	0,39		
	Erro	3,065	3	1,022		
	Total	1163,55	10			

Fonte: Aatoria própria (2019)

Equação obtida para o lodo pirolisado:

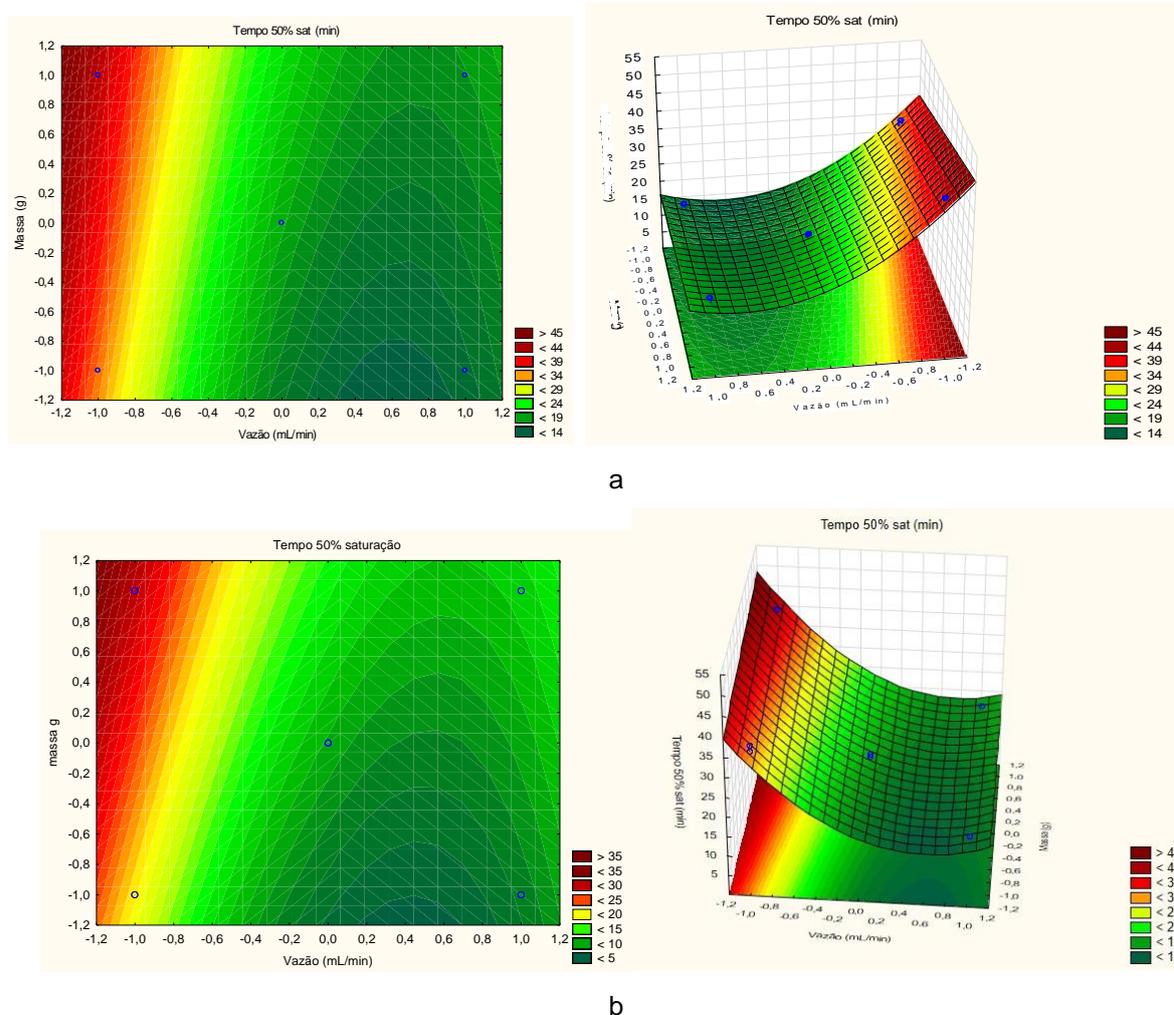
$$T (50\%) = 6,56 - 15,42Q + 14,64Q^2 + 6,72m$$

Equação obtida para o lodo funcionalizado

$$T (50\%) = 19,19 - 10,94Q + 8,06Q^2 + 2,55m$$

Com a regressão obtida foi possível obter a influência das variáveis respostas e curva de nível geradas com base nos modelos de regressão obtidos.

**Figura 24 - Superfície resposta para o a) Lodo funcionalizado b) Lodo pirolisado**



Fonte: Autoria própria (2019)

Observa-se na Figura 24 que os pontos que estão localizados na região vermelha representam o valor com maior tempo de 50% de saturação do leite, percebe-se que a menor eficiência estudada está em vazões baixas e massas menores.

### 6.3.2 Modelagem analítica das curvas de ruptura

Diferentes modelos matemáticos são usados para descrever a dinâmica de adsorção em leito fixo, sendo o modelo de Thomas um dos mais utilizados. Esse modelo assume que não há dispersão axial no leito e o modelo cinético é de segunda ordem e reversível (PATEL, 2019).

O modelo de Yoon-Nelson é uma modelagem matemática simplificada do modelo de Thomas, e possui a facilidade de não necessitar o conhecimento do mecanismo de interação do adsorvato e o adsorvente. Além de não necessitar de um conhecimento profundo das características do material (XU; CAI; PAN, 2013).

No presente trabalho foram usados esses modelos pela simplicidade e pelo parâmetro obtido de 50% de saturação do leito.

Ao analisar as curvas de ruptura dos dois adsorventes observa-se que há uma ruptura precoce, e dessa forma, a fim de verificar a capacidade do leito de adsorção foi usada a equação de Thomas para os ajustes não lineares. Nos Quadros 3 e 4 são apresentados os parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais para os modelos de Thomas e Yoon- Nelson.

Observa-se nos Quadros 3 e 4 que há um aumento na quantidade adsorvida ( $q_{max}$ ) para ambos os modelos quando, há aumento na concentração inicial do corante. Tal efeito deve-se ao aumento do gradiente de concentração entre o adsorvato e o soluto da solução, gerando aumento da transferência de massa, que eleva a capacidade de adsorção (FRANCO, 2018).

Resultado semelhante foi reportado por Al-Delgs et al. (2016), usando carvão ativado para remover corante reativo amarelo e reativo preto. Os autores observaram que o aumento da concentração inicial diminuiu o tempo de serviço da coluna.

Outro fato observado é a diminuição da constante cinética de Thomas ( $K_{TH}$ ) com o aumento da massa, tal fato também foi reportado por Franco (2018) e Reynel-Avila et al. (2015), o qual constaram a diminuição da constante com o aumento da massa.

No Quadro 4 verifica-se que a quantidade máxima adsorvida e o tempo de saturação do lodo funcionalizado com  $HNO_3$  são maiores do que o lodo pirolisado.

Concluindo que o material adsorvente LF possui maior eficiência na remoção do corante.

Observa-se a diminuição do  $R^2$  nos ajustes dos modelos não lineares para o lodo funcionalizado, uma possível justificativa é o aumento da formação de cargas na superfície desse adsorvente, elevando processos como dispersões axiais e de transferência de massa. Diminuindo assim o ajuste dessas equações não lineares. Por fim observaram-se poucas variações de  $R^2$  entre os dois modelos para ambos os adsorventes..

**Quadro 3 - Parâmetros modelagem matemática para o lodo pirolisado**

Ensaio	Parâmetros			Modelo de Thomas			Modelo de Yoon-Nelson			
	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Massa (g)	[ ] <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>TH</sub>	q <sub>max</sub> mg g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>TH</sub>	T <sub>50%</sub> min	q <sub>max</sub> mg g <sup>-1</sup>
1	-1	-1	-1	0,991	0,01919	2,69	0,991	0,31304	17,91	3,35
2	+1	-1	-1	0,993	0,05455	2,14	0,993	0,97408	6,98	2,76
3	-1	-1	+1	0,993	0,00631	6,07	0,993	0,1804	22,41	6,81
4	+1	-1	+1	0,997	0,0311	4,51	0,997	0,89719	7,65	4,91
5	-1	+1	-1	0,985	0,00976	1,70	0,985	0,1865	22,23	1,71
6	+1	+1	-1	0,992	0,02753	1,56	0,992	0,4791	10,58	1,71
7	-1	+1	+1	0,989	0,0054	3,54	0,993	0,1256	36,74	4,58
8	+1	+1	+1	0,999	0,01713	3,16	0,999	0,513	12,41	3,27
9	0	0	0	0,993	0,01984	2,41	0,993	0,512	9,73	2,43
10	0	0	0	0,993	0,021	2,43	0,993	0,512	9,73	2,43
11	0	0	0	0,989	0,01682	2,52	0,988	0,421	9,98	2,50

Fonte: Autoria própria (2019)

**Quadro 4 Parâmetros modelagem matemática para o lodo funcionalizado**

Ensaio	Parâmetros			Modelo de Thomas			Modelo de Yoon-Nelson			
	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Massa (g)	[ ] <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>TH</sub>	q <sub>max</sub> mg g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>YN</sub>	T <sub>50%</sub> min	q <sub>max</sub> mg g <sup>-1</sup>
1	-1	-1	-1	0,984	0,00628	6,23	0,984	0,1216	35,38	6,62
2	+1	-1	-1	0,94	0,00835	8,85	0,94	0,15941	14,15	5,58
3	-1	-1	+1	0,989	0,00414	9,72	0,989	0,12785	34,02	10,34
4	+1	-1	+1	0,990	0,0084	8,87	0,990	0,2594	15,82	10,14
5	-1	+1	-1	0,940	0,00319	3,90	0,940	0,0610	41,66	3,20
6	+1	+1	-1	0,951	0,01084	2,81	0,951	0,2071	19,01	3,08
7	-1	+1	+1	0,965	0,00263	5,16	0,965	0,08112	41,79	5,21
8	+1	+1	+1	0,975	0,00742	4,02	0,975	0,22922	16,79	4,42
9	0	0	0	0,973	0,00739	4,77	0,973	0,1847	19,08	4,77
10	0	0	0	0,963	0,0076	4,74	0,963	0,189	18,96	4,74
11	0	0	0	0,965	0,00711	4,88	0,965	0,177	19,52	4,88

Fonte: Autoria própria (2019)

## 7 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos nesse trabalho, foi possível concluir que ambos os lodos são caracterizados como mesoporos, apresentando teores de material volátil e cinzas.

Observou-se também a influência do tratamento químico na superfície do lodo, indicando que o tratamento realizado no lodo funcionalizado melhorou a área superficial e o volume de poros. Essas características corroboram os resultados das análises de MEV nos quais há aumento da rugosidade do lodo funcionalizado.

Foi observada elevação dos grupamentos ácidos no lodo funcionalizado na análise de Boehm, corroborando com os resultados obtidos no FTIR, no qual foi observada contribuição elevada do estiramento O-H.

Os resultados obtidos do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  corroboram com esse resultado, sendo que o lodo funcionalizado possui caráter ácido com  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 5,5. O lodo pirolisado possui característica neutra com  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 7,25. Concluiu-se que a diminuição  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é devido ao tratamento ácido que promoveu aumento dos grupamentos ácidos devido à abertura de heterociclos.

Foi possível notar também que as interações de ligação de hidrogênio foram as principais forças que influenciaram a adsorção do corante no lodo pirolisado, corroborando com os resultados obtidos na modelagem matemática para coluna de leito fixo. Observou-se que o lodo pirolisado possui bom ajuste para o modelo de Thomas, que considera adsorção em monocamada e segue Langmuir.

Além disso com os ensaios em leito fixo verificou-se que a vazão possui alta influência negativa no processo adsorativo na coluna de leito fixo devido ao tempo de contato reduzido do corante com o adsorvente. Ao contrário da vazão a massa possui efeito positivo, devido principalmente a elevação de sítios disponíveis. Observou-se que a concentração possui efeito positivo para o lodo pirolisado e é insignificante para o lodo funcionalizado, sugerindo mais estudos para investigação desse efeito.

Por fim, conclui-se que o lodo funcionalizado possui maior eficiência na adsorção na coluna de leito fixo, uma vez que o tempo de saturação do leito foi maior, além das quantidades máximas adsorvidas do lodo funcionalizado serem maiores do que no lodo pirolisado.

## REFERÊNCIAS

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. São Paulo, 2017.

ALAY, E.; DURAN, K.; KORLU, A. A sample work on green manufacturing in textile industry. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 3, p. 39–46, 2016.

AFROZE, S.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptus sheathiana bark biomass. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 3, p. 2343–2364, 2016.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated carbon sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599–613, 2004.

ANNADURAI, G. et al. Use of thermally treated waste biological sludge as dye absorbent. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 3, p. 739–744, 2003.

ALDEGS, Y. S.; ELBARGHOUTHY, M. I.; ELSHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **D 3838-1980**: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. 1999.

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. Físico-química - fundamentos. 5. ed. **Rio de Janeiro, RJ: LTC**, 2011. xviii, 493 p

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, n. 2010, p. 199–206, 2013.

BABU, B. R. et al. Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent

Treatment. **J. Cotton Sci.**, v. 11, n. 1, p. 110–122, 2007.

BELTRAME, L. T. C. Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento. Natal, 2000.

BELTRAME, L.T.C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB, 1979.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. England: Society of Dyers and Colourists, 2001.

BRENNAN, J. K. et al. **Water in porous carbons**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **Anais...**2001

CLAUDINO, A., **Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2003.

CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. **Waste Management**, v. 22, n. 7, p. 755–760, 2002.

COLOUR INDEX INTERNATIONAL, Society of Dyer and Colourant. Disponível em: <<https://colour-index.com/>>

CPMA Colour Pigment Manufacturers Association. Disponível em: <<https://www.pigments.org/>>

CHRISTIE, R. M.; **Colour chemistry**. 2 ed. Reino Unido, The Royal Society of Chemistry, 2015. 372 p

COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção De Ibuprofeno E Paracetamol Em Carvão**

**Ativado Funcionalizado.** Tese de doutorado, UEM. Maringá, 2014

DE FRANCO, M. A. E. et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

DUTRA, D. A. M. **Avaliação do Fotossensibilizador Azul de Metileno em Diferentes Formulações Para Uso em Terapia Fotodinâmica.** Santa Maria, 2013, 62 f. Dissertação de mestrado – Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Universidade Federal de Santa Maria, 2013

DOS SANTOS, André B.; CERVANTES, Francisco J.; VAN LIER, Jules B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, 2007

EBELING, J. M. et al. Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. **Aquacultural Engineering**, v. 29, n. 1–2, p. 23–42, 2003.

EPPS, H. H. Basic principles of textile coloration. **Color Research & Application**, v. 28, n. 3, p. 230–231, 2003.

ESWARAMOORTHY, S. Designing Zero Discharge System for a Textile Waste Water Treatment Plant ecp consulting. **Ecp consulting**, 2010.

ETAD. **The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD) - About.** Disponível em: <<http://www.etad.com/lang-en/about-etad.html>>.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nation. Disponível em: <<http://www.fao.org/home/en/>>

FERNANDES, F. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura.** Companhia de Saneamento do Paraná Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. 1999.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Journal Physikal Chemie**, v. 57, p. 385–470, 1907.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Unit Operations* Prentice-Hall International, 1993.

GHALY, A., E. ANANTHASHANKAR, R. ALHATTAB, M. AND RAMAKRISHNAN, V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2013.

GOSAVI, V. D.; SHARMA, A General Review on Various Treatment Methods for Textile Wastewater. **S. Journal of Environmental Science , Computer Science and Engineering & Technology** v. 3, n. 1, p. 29–39, 2014.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid And Interface Science**, 1974.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 1999.

GULNAZ, O. et al. Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, 2004.

HADI, P. et al. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895–906, 2015.

HAN, R. et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, 2013.

HASSAAN, Mohamed; NEMR, Ahmed El; HASSAAN, Mohamed A. Health and

Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. **American Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 64–67, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ajese>>

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews. Environmental Science and Technology**, 2000.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**.

ISMADJI, S. et al. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: Pore structure development and characterization. **Bioresource Technology**, 2005.

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, “**Recommendations. Pure and Applied Chemistry**”, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JEGATHEESAN, V. et al. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. **Bioresource Technology**, 2016.

JULIEN, F.; BAUDU, M. Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 32, n. 11, p. 3414–3424, 1998

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.

KARADAG, D. et al. Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2007.

LIANG, C. Z. et al. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration.

**Journal of Membrane Science**, 2014.

LÓPEZ-CERVANTES, J. et al. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. **Adsorption Science and Technology**, v. 36, n. 1–2, p. 215–232, 2018.

MARROT, B.; ROCHE, N. Wastewater treatment and reuse in textile industries, a review. **Res. Adv. Water. Res**, v. 3, n. January 2002, p. 41–53, 2002. MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1130 p

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**

MCMULLAN, G. et al. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2001.

MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F., Characterization of Copper Adsorption on Oxidized Activated Carbon; **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1133, 2006.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Imprensa Universitária, 2014.

ORNA, M. V. Discovery of the Physics of Color. In: **The Chemical History of Color**. 2 ed, Reino Unido. The Royal Chemical Society p. 372.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 1–17, 2019.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São

PENSUPA, N. et al. Recent Trends in Sustainable Textile Waste Recycling Methods: Current Situation and Future Prospects. **Topics in Current Chemistry**, v. 375, n. 5,

p. 76, 2017.

PEREIRA, C. I. **Lodo secundário de esgoto sanitário como adsorvente alternativo para remoção de corante vermelho reativo 120 em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

PEREIRA, I. C.; GIACOMONI, M.; SOUZA, F. B. DE. Reuse of Sanitary Sewage Sludge As a Low Cost Adsorbent for Dye Removal. **Journal of Environmental Management**, 2018.

POR, T. et al. **Tratamento Combinado De Efluentes Da Indústria Tratamento Combinado De Efluentes Da Indústria**. 2010.

RADECKI, P. P. **Emerging separation and separative reaction technologies for process waste reduction: adsorption and membrane systems**. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.

REYNEL-AVILA, H. E.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; BONILLA-PETRICIOLET, A. Relevance of anionic dye properties on water decolorization performance using bone char: Adsorption kinetics, isotherms and breakthrough curves. **Journal of Molecular Liquids**, 2016

RIO, S. et al. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge. **Environmental Science and Technology**, 2005.

RIBAS, M. C. **Remoção de Corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudo em batelada e coluna de leito fixo**. Dissertação de Mestrado Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2016.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, 2001.

RODRIGUES-REINOSO, **Science of Carbon Materials**. Spain, 2000.

ROY, G. M.; Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries; **Technomic Publishing Company**, Inc. Basel, Switzerland. 1995

ROZADA, F. et al. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 3, p. 221–230, 2003.

RUTHVEN, Douglas M.. **Principles of adsorption & adsorption processes**. New York: J. Wiley, c1984. 433 p.

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, p. 1329–1336, 2006.

SIGMA ALDRICH [S.d]. Disponível em: <<http://https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>R>. Acesso em: junho 2019.

SILVA, T. L.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; LEANDRO, P. K. T.; BEDIN, K. C.; BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal** 303 (2016) 467–476.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds 7ed 2005 - Silverstein, Webster & Kiemle.pdf. In: **Spectrometric identification of organic compounds: 7th Edition**.

SONAI, G. G. et al. The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of Environmental Management**, v. 168, p. 149–156, 2016.

SULAK, M. T.; DEMIRBAS, E.; KOBAYA, M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. **Bioresource Technology**, 2007.

VASQUES, A. R.; **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade

ederal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis, 2008.

VASQUES, A. R. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**,

VON SPERLING, M. Introducao à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos **UFMG**, 1996.

WANG, Z. et al. Textile dyeing wastewater treatment. **Treating Textile Effluent**, p. 91–116, 2011.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

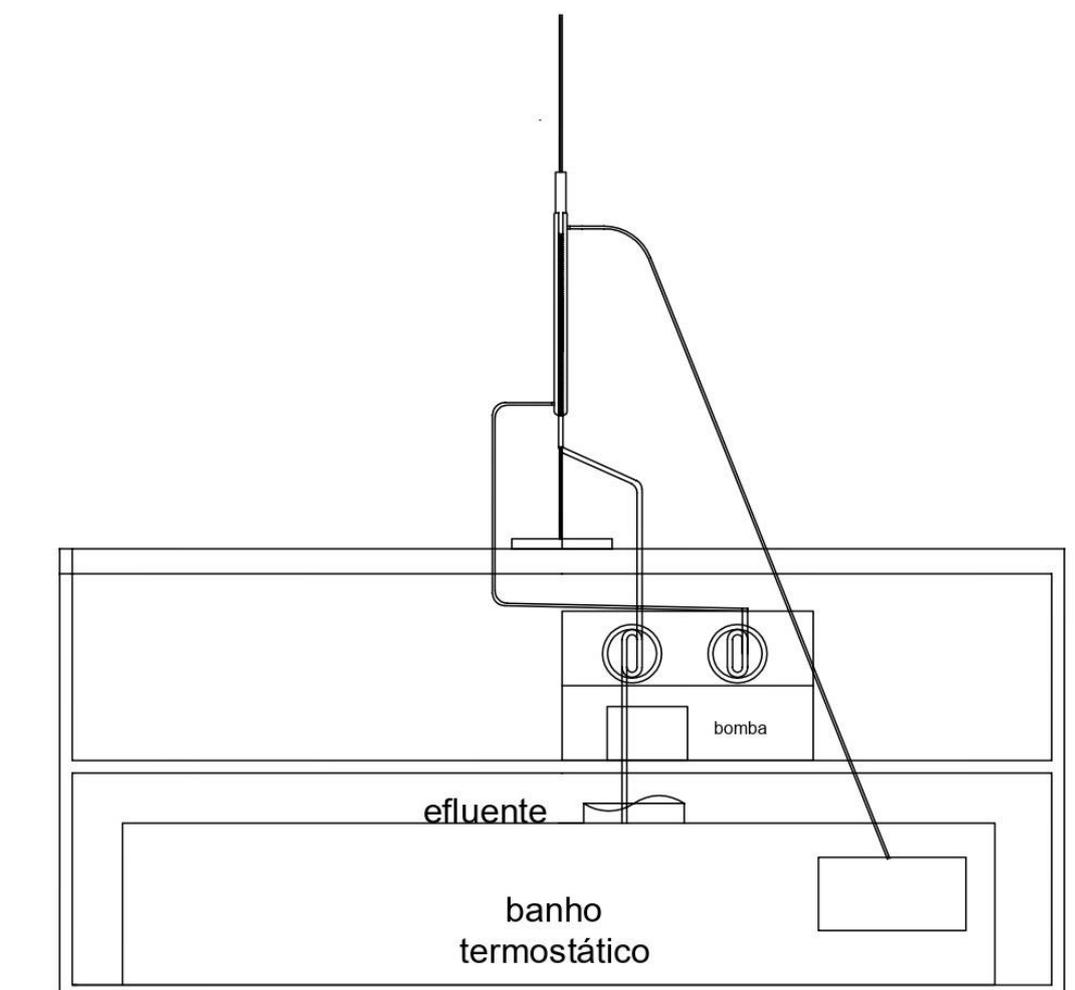
XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013.

ZAGO, F. J. **Influência das características Físico-Químicas de Carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. Tese Doutorado. Universidade de Brasília, 2010.

ZHRIM, A. Y.; HILAL, N. Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation-sand filtration and nanofiltration. **Water Resources and Industry**, 2013.

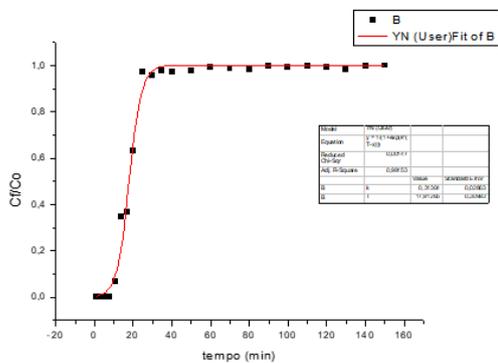
## APÊNDICE A

Figura 25 - Esquema geral dos ensaios em leito fixo

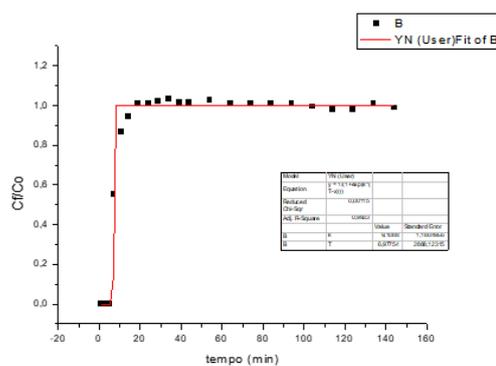


## APÊNDICE B

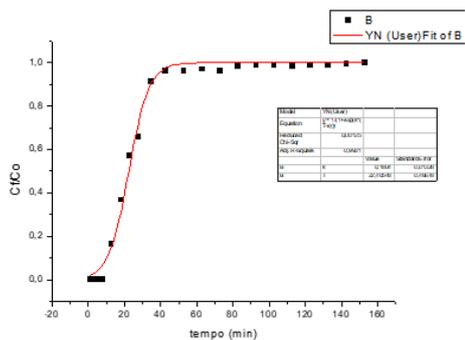
Figura 26 – Ensaios realizados (Iodo pirolisado) a) Ensaio 1 b) Ensaio 2 c) Ensaio 3 d) Ensaio 4 e) Ensaio 5 f) Ensaio 6 g) Ensaio 7 h) Ensaio 8.



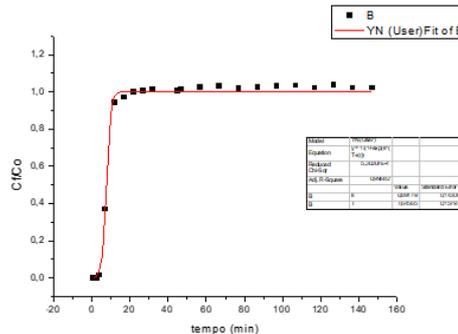
a



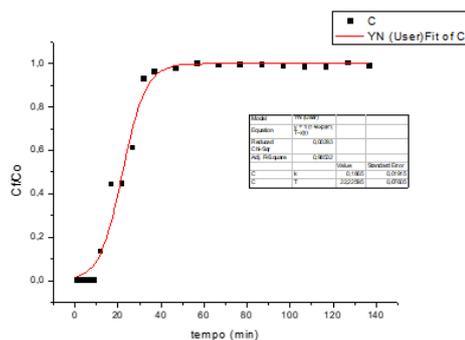
b



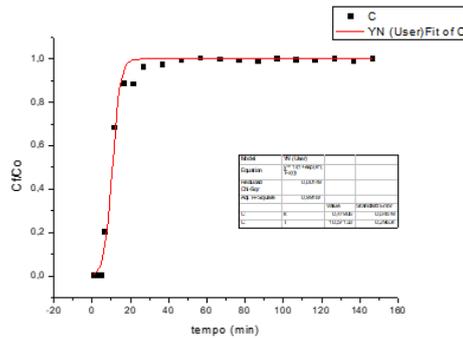
c



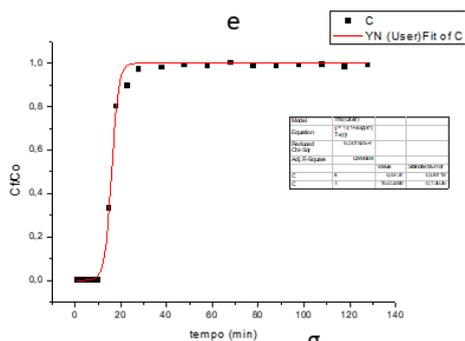
d



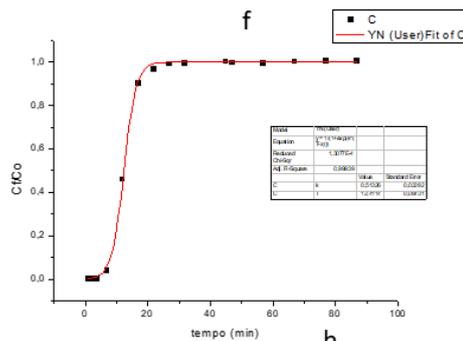
e



f



g



h

Figura 27 – Ensaios realizados (lodo pirolisado) a) Ensaio 1 b) Ensaio 2 c) Ensaio 3 d) Ensaio 4 e) Ensaio 5 f) Ensaio 6 g) Ensaio 7 h) Ensaio 8.

