

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JOICE GNOATTO CASANOVA

**UTILIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTE TÊXTIL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO
2018

JOICE GNOATTO CASANOVA

**UTILIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTE TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental da UTFPR, Câmpus Francisco Beltrão.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza.

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Michele Di Domenico.

FRANCISCO BELTRÃO

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Francisco Beltrão



Curso de Engenharia Ambiental

TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

**Utilização do lodo de esgoto como adsorvente para remoção de cor em
efluente têxtil**

por

Joice Gnoatto Casanova

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 8:00 horas, do dia 27 de Novembro de 2018, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho aprovado.

Banca Avaliadora:

Fernanda Batista de Souza

(Presidente da Banca)

Michele Di Domenico

(Membro da Banca)

Vitória Brocardo de Leon

(Membro da Banca)

Denise Andréia Szymczak

(Professora responsável pelo TCC e Coordenadora do Curso de Engenharia Ambiental)

O termo de aprovação encontra-se assinado na coordenação do curso

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente pelo dom da vida.

À minha família por todo apoio e incentivo para que esse sonho se realizasse.

À minha irmã, Jaciliane Casanova, que nunca mediu esforços para me ajudar e é uma das pessoas que sempre me incentivou a ser melhor, além de todo carinho e apoio que sempre me ofereceu.

Agradeço em especial à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza, por aceitar compartilhar seu conhecimento, por todo auxílio prestado e por toda dedicação, carinho e paciência ao me orientar.

À minha coorientadora, Prof.^a Dr.^a Michele Di Domenico e à minha grande amiga, Vitória Brocardo de Leon, que muito me ajudaram na construção deste trabalho.

Ao meu namorado, Sandro Gasparin, pela paciência, apoio e compreensão de sempre.

À todos os meus professores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Francisco Beltrão, por todo o conhecimento repassado ao longo desses cinco anos e que tornaram possível este trabalho.

As minhas amigas Ana Luiza Forgiarini, Thays Cristiane Leonardi, Yuna Koyanagi e Helen Caroline Zonta Abilhoa pela parceria de sempre e toda ajuda prestada durante a graduação.

À Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) pelo fornecimento do lodo de esgoto.

À empresa que concedeu o efluente têxtil.

Ao Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná (UFPR), setor Palotina.

À Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Pato Branco.

Ao Laboratório para Garantia de Qualidade (LGQ).

RESUMO

CASANOVA, Joice Gnoatto. **Utilização do lodo de esgoto como adsorvente para remoção de cor em efluente têxtil**, 2018. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

Em decorrência da geração em grande escala do lodo de esgoto e a preocupação em relação ao descarte de efluentes da indústria têxtil que possuem em sua composição a presença de corantes, este trabalho foi desenvolvido. O objetivo deste trabalho visa tratar um efluente têxtil por meio do processo de adsorção, utilizando lodo de esgoto como adsorvente. Após coleta, secagem, moagem e peneiramento, o lodo passou pelo tratamento térmico e tratamento químico com H_2SO_4 $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, para então ser aplicado nos ensaios de adsorção com o efluente real. O efluente têxtil foi caracterizado, logo após sua coleta, pelas análises de turbidez, sólidos suspensos, Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio e cor verdadeira. Em seguida, foram realizadas as análises para determinação das cinéticas e isotermas de adsorção, bem como o reúso da água. Os melhores adsorventes e o lodo *in natura* foram caracterizados por meio da análise imediata, Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Fisissorção de N_2 (modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e modelo de Barret, Joyner e Halenda (BJH)) e ponto de carga zero, que foi realizado apenas para os adsorventes. Com a realização deste trabalho, verificou-se que o efluente têxtil precisa ser tratado antes de ser descartado em um corpo hídrico. A adsorção com o lodo pirolisado a 500°C por 30 min, sem catalisador e ainda tratado quimicamente, pode ser uma grande alternativa para o processo de remoção de cor, pois com este adsorvente foi possível remover toda a cor do efluente. Mesmo sendo muito eficiente na remoção de cor, a adsorção com o lodo não conseguiu adequar todos os parâmetros necessários para o reúso da água, por isso, é importante que as indústrias têxteis adotem um sistema conjunto de tratamento de seus efluentes. Verificou-se por meio da análise imediata que os adsorventes apresentam baixo poder combustível e que a quantidade de cinzas e matéria volátil é influenciada principalmente pelo processo de pirólise. O ponto de carga zero obtido para o lodo pirolisado foi de 6,0 e para o lodo tratado quimicamente foi de 4,0. Os resultados obtidos na análise de FTIR indicam que o lodo *in natura* apresenta muitos grupos funcionais em sua superfície, entretanto, a pirólise e principalmente o tratamento químico promovem a eliminação dos grupos dos alcanos, OH, CH, aldeídos, cetonas, amida, éster, carbonila, C=O, alcenos, C=C, cloreto e brometo de alquila, fenóis e aminas. Verificou-se que o modelo de pseudosegunda ordem foi o que mais se ajustou aos dados dos estudos cinéticos. Já em relação as isotermas de adsorção, o modelo de Freundlich foi o que teve o melhor ajuste. Pela análise de Fisissorção de N_2 , constatou-se que a pirólise aumentou a área superficial e o volume de poros dos adsorventes e que o tratamento químico, por carregar a superfície do sólido com íons H^+ , fez com os valores fossem ligeiramente reduzidos.

Palavras-chave: Adsorção. Pirólise. Corante. Efluente têxtil real.

ABSTRACT

CASANOVA, Joice Gnoatto. **Use of sewage sludge as adsorbent for color removal in textile effluent**, 2018. 66 f. Graduation in Environmental Engineering, Federal Technological University of Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

Due to the large-scale generation of sewage sludge and the concern regarding the disposal of effluents from the textile industry that have the presence of dyes in their composition, this work was developed. The objective of this work is to treat a textile effluent by means of the adsorption process, using sewage sludge as sorbent. After collecting, drying, grinding and sieving, the sludge passed through the thermal treatment and chemical treatment with $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, to be applied in the adsorption tests with the real effluent. The textile effluent was characterized, right after its collecting, by the analyses of turbidity, suspended solids, Chemical and Biochemical Oxygen demand and the true color. Then, the analyzes were carried out to determine the adsorption kinetics and isotherms, as well as the water reuse. The best sorbents and the *in natura* sludge were characterized by approximate analysis, Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), N_2 Physisorption (Brunauer, Emmett and Teller model (BET) and Barret, Joyner and Halenda model (BJH)) and point of zero charge, which was performed only for the adsorbents. With the accomplishment of this work, it was verified that the textile effluent must be treated before being discarded in a water body. The adsorption with the pyrolyzed sludge at 500°C for 30 min, without catalyst and still chemically treated, can be a great alternative for the color removal process, because with this sorbent it was possible to remove all the effluent color. Although it is very efficient in the color removal, the adsorption with the sludge was not able to adjust all the necessary parameters for water reuse, hence, it is important that the textile industries adopt a joint treatment system for their effluents. It was verified through the approximate analysis that the sorbents have low fuel value and that the amount of ash and volatile matter is influenced mainly by the pyrolysis process. The point of zero charge obtained for the pyrolyzed sludge was 6.0 and for the chemically treated sludge was 4.0. The results obtained by the FTIR analysis indicate that the *in natura* sludge has many functional groups on its surface, however, the pyrolysis, and mainly the chemical treatment, promotes the elimination of groups of alkanes, OH, CH, aldehydes, ketones, amide, ester, carbonyl, C=O, alkenes, C=C, alkyl chloride and bromide, phenols and amines. It was verified that the second-order model was the one that best fitted the data of the kinetic studies. In relation to the adsorption isotherms, the Freundlich model was the one that had the best fit. By the N_2 Physisorption analysis, it was found that the pyrolysis increased the surface area and the pore volume of the adsorbents and that the chemical treatment, by loading the solid surface with H^+ ions, caused the values to be slightly reduced.

Keywords: Adsorption. Pyrolysis. Dye. Real textile effluent.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Requisitos de qualidade para água da indústria têxtil	26
Tabela 2- Planejamento fatorial 2^3	28
Tabela 3- Equações para determinação da análise imediata	34
Tabela 4- Caracterização do efluente	36
Tabela 5- Teste preliminar aos ensaios de adsorção	37
Tabela 6- Resultados da adsorção com lodo sem tratamento químico	38
Tabela 7- Resultados da adsorção com lodo com tratamento químico	39
Tabela 8- Resultados da cinética de adsorção.....	48
Tabela 9- Ajuste dos dados das cinéticas de adsorção	49
Tabela 10- Ajuste dos dados das isotermas de adsorção	50
Tabela 11- Caracterização do efluente após o tratamento pela adsorção com LP (500°C, 90 min, sem catalisador) e com LTQ (500°C, 30 min e sem catalisador)	51
Tabela 12- Bandas de frequência e seus grupos funcionais	53
Tabela 13- Resultados da análise de fisissorção de N_2	54
Tabela 14- Valores de pH antes e após a agitação.....	56
Tabela 15- Resultados da análise imediata	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mecanismos de adsorção	16
Figura 2- Formatos de isotermas de adsorção em função da porosidade do sólido .	19
Figura 3- Efluente têxtil no momento da coleta	35
Figura 4- Granulometria do lodo de esgoto após o peneiramento	37
Figura 5- Curva de calibração para determinação de cor verdadeira.....	38
Figura 6- Adsorção com o lodo pirolisado	40
Figura 7- Adsorção com o lodo pirolisado e tratado quimicamente.....	40
Figura 8- Gráfico de Pareto da adsorção com o lodo sem tratamento químico	41
Figura 9- Gráfico de Pareto da adsorção com o lodo com tratamento químico	41
Figura 10- Gráfico dos valores preditos <i>versus</i> observados para a adsorção usando lodo sem tratamento químico.	43
Figura 11- Gráfico dos valores preditos <i>versus</i> observados para a adsorção usando lodo com tratamento químico.	43
Figura 12- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado (temperatura x tempo).....	44
Figura 13- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado (temperatura x catalisador).....	45
Figura 14- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado (tempo x catalisador).....	45
Figura 15- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado e tratado quimicamente (temperatura x tempo).....	46
Figura 16- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado e tratado quimicamente (temperatura x catalisador)	47
Figura 17- Tempo de equilíbrio determinado pela cinética de adsorção	48
Figura 18- Isotermas de adsorção.....	50
Figura 19- Análise de FTIR	52
Figura 20- Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ do lodo <i>in natura</i>	55
Figura 21- Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ do lodo pirolisado	55
Figura 22- Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ do lodo pirolisado e tratado quimicamente	56
Figura 23- Ponto de carga zero para o lodo pirolisado (LP) e para o lodo pirolisado e tratado quimicamente (LTQ).....	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1	LODO DE ESGOTO.....	13
3.2	ADSORÇÃO.....	14
3.2.1	Mecanismos de adsorção	15
3.2.2	Cinética de adsorção	16
3.2.3	Isotermas de adsorção	17
3.2.4	Descarte do material após a adsorção	19
3.3	PIRÓLISE.....	20
3.4	BIOSSORÇÃO	21
3.5	APLICAÇÃO DO LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE	21
3.6	EFLUENTES INDUSTRIAIS	22
3.7	CORANTES	23
3.7.1	Remoção de cor em efluentes da indústria têxtil	24
3.8	LEGISLAÇÕES APLICÁVEIS A EFLUENTES.....	24
3.9	REÚSO DA ÁGUA	25
4	MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1	EFLUENTE TÊXTIL	27
4.1.1	Análises de caracterização do efluente têxtil	27
4.2	LODO DE ESGOTO.....	27
4.2.1	Coleta e preparo inicial	27
4.2.2	Pirólise do material adsorvente	28
4.2.3	Tratamento químico	29
4.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	29
4.3.1	Método para quantificação da cor verdadeira	30
4.3.2	Cinética de adsorção	31
4.3.3	Isotermas de adsorção	31
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO PARA REÚSO.....	32
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO E MATERIAIS ADSORVENTES.....	32
4.5.1	Análise de FTIR	32
4.5.2	Análise de Fisissorção de N₂	32
4.5.3	Ponto de carga zero	33
4.5.4	Análise imediata	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	EFLUENTE TÊXTIL	35
5.1.1	Caracterização do efluente têxtil	35
5.2	LODO DE ESGOTO.....	36
5.2.1	Coleta e preparo inicial	36
5.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	37
5.3.1	Determinação da cor verdadeira	37
5.3.2	Cinética de adsorção	47
5.3.3	Isotermas de adsorção	50
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO PARA REÚSO.....	51

5.5	CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO E MATERIAIS ADSORVENTES.....	52
5.5.1	Análise de FTIR.....	52
5.5.2	Fisissorção de N ₂	53
5.5.3	Ponto de carga zero	56
5.5.4	Análise imediata	57
6	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de resíduos no meio ambiente, sejam eles sólidos ou líquidos, é um grande problema ambiental. O lodo de esgoto é um resíduo sólido gerado em grande quantidade e que, quando descartado de maneira incorreta, pode contaminar o solo e água. Este resíduo pode ser reutilizado na agricultura como fertilizante, na construção civil, bem como se estuda a viabilidade de utilizá-lo como adsorvente em processos de adsorção.

Um resíduo líquido que é produzido em grande escala é o efluente industrial. Dependendo do ramo de atuação da indústria, este efluente pode conter diversas substâncias químicas prejudiciais aos seres vivos. Para tanto, antes de ser descartado no corpo hídrico, a maioria dos efluentes deve passar por algum tipo de tratamento, seja ele físico, químico ou biológico. Este tratamento, por sua vez, deve garantir que o efluente atenda à todos os padrões exigidos pela legislação vigente.

As indústrias têxteis, por apresentarem grande consumo de água para produção de seus produtos, geram uma elevada quantidade de efluente. Entre os principais constituintes do efluente têxtil estão os corantes, considerados extremamente perigosos por apresentarem toxicidade e serem de difícil degradação, dificultando seu tratamento (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Algumas técnicas para a remoção de cor de efluentes têxteis vêm sendo estudadas. Uma delas é o processo de adsorção utilizando o lodo de esgoto como adsorvente. Esta é uma tecnologia alternativa que possui baixo custo e grande benefício ambiental, pois utiliza um resíduo bastante disponível e evita que o mesmo seja destinado ao aterro, aumentando assim sua vida útil.

Desenvolver métodos eficientes ao tratamento de efluentes possibilita que o mesmo seja descartado de forma correta, cumprindo a legislação. Além disso, quando o tratamento é eficaz e remove todas ou a maioria de substâncias indesejadas, o efluente pode ser reutilizado pela própria empresa em seus processos produtivos, diminuindo o consumo de água oriundo das Estações de Tratamento de Água. Desta maneira, além de colaborar com o meio ambiente, as indústrias ainda alcançam maior rentabilidade financeira, aumentando seus lucros.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Propor um adsorvente alternativo de baixo custo utilizando lodo de esgoto para remoção de cor de um efluente têxtil real pelo processo de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter um adsorvente alternativo a partir do lodo de esgoto, por meio de tratamento térmico e tratamento químico;
- Caracterizar os melhores adsorventes por meio das análises de FTIR, fisissorção de N₂ (área superficial e volume de poros pelos modelos de BET e BJH), ponto de carga zero e análise imediata;
- Caracterizar o efluente por meio das análises de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos, DBO, DQO e cor verdadeira;
- Realizar os testes de adsorção em batelada avaliando o efeito dos adsorventes na remoção de cor do efluente têxtil;
- Ajustar modelos teóricos cinéticos e de equilíbrio aos dados experimentais de adsorção;
- Averiguar a possibilidade de reúso da água após o efluente passar pelo processo de adsorção, por meio das análises de cor, dureza, ferro, manganês, pH, sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 LODO DE ESGOTO

Os esgotos podem ser divididos em dois grupos, sendo esgotos sanitários e esgotos industriais. Os esgotos sanitários são compostos basicamente da água do banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes e águas de lavagem em geral (MOCELIN, 2007).

O lodo de esgoto é um subproduto gerado nas Estações de Tratamento de Esgotos (BARBOSA; FILHO, 2006). Considerando este resíduo, há dois grandes problemas ambientais relacionados à sua geração. O primeiro é que este resíduo exige para seu descarte uma grande área e o segundo é quando há ausência de tratamento adequado na área em que ele é disposto (GODOY, 2013).

Ainda, segundo Godoy (2013), após a geração do lodo de esgoto o mesmo é comumente destinado aos aterros sanitários, ou ainda é reutilizado como insumo agrícola, fertilizante ou mesmo na construção civil. A classificação do lodo de esgoto é dada em função dos estágios do tratamento em que foram originados, sendo caracterizados em lodo primário, secundário ou digeridos (MOCELIN, 2007).

A composição de lodo de esgoto pode variar em decorrência do local de origem (residencial ou industrial) e também em função da época do ano. O lodo de esgoto típico possui 40% de matéria orgânica, 4% de nitrogênio, 2% de fósforo e o restante se apresentam na forma de macronutrientes, micronutrientes e elementos tóxicos (BETTIOL; CAMARGO, 2006).

Alguns estudos indicam que este resíduo possui nutrientes essenciais às plantas, é rico em matéria orgânica e melhora a estrutura do solo. Por outro lado, o lodo de esgoto pode deixar de ser matéria prima para se tornar um resíduo, tornando-se um potencial poluidor quando durante o processo coprecipitam microrganismos patogênicos e metais pesados (BARBOSA; FILHO, 2006).

O lodo de esgoto pode apresentar também elementos potencialmente tóxicos, como metais pesados, entre eles cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco (MARTINS, 2005). Além da incineração, aterro sanitário, uso na agricultura e pirólise, como práticas de destinação do lodo de esgoto (VIANA, 2013), este resíduo pode ser usado também na produção de adsorventes já que é rico em argilas e metais, o que o torna capaz de adsorver substâncias (ALMEIDA M, 2015).

O lodo de esgoto possui algumas características indesejáveis e seu tratamento tem por objetivo obter um produto mais estável e com menor volume para facilitar seu manejo e reduzir seus custos (PEDROZA et al., 2010).

3.2 ADSORÇÃO

Vários métodos químicos, físicos, físico-químicos e biológicos têm sido desenvolvidos para a remoção de corantes e pigmentos de efluentes industriais. Entre esses métodos, um que tem se destacado é o processo de extração em fase sólida, conhecido como adsorção (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

A adsorção é um processo pelo qual uma mistura de fluidos, em contato com um sólido, tem um de seus componentes retidos (COSTA, 2007). O material sólido é denominado adsorvente e o material atraído pela superfície sólida é conhecido como adsorvato (FELDER, 2014). A adsorção é utilizada no tratamento de efluentes para remoção de compostos que estão em solução pelo acúmulo destes em uma fase sólida (METCALF, 2016).

O processo de adsorção acontece por meio da presença de grupos funcionais que constituem o material adsorvente (HONORATO et al., 2015). Vários são os processos que envolvem a adsorção, entre eles, a remoção de odor, secagem de frações de petróleo, remoção de cor, clarificação de bebidas e de formulações farmacêuticas, remoção de sabor, desidratação de gases, estocagem de hidrogênio e a descoloração de óleos vegetais (HIMMELBLAU, 2006).

Algumas variáveis afetam a eficácia do processo de adsorção. Entre elas estão a temperatura, tamanho da partícula, área superficial da partícula, pH do efluente, tempo de contato, agitação e concentração do adsorvato e do adsorvente. A capacidade de adsorção depende também de algumas características do material sólido, da composição do material fluido além da temperatura e pressão (COSTA, 2007; JUNIOR et al., 2009).

Para Taffarel (2010), os principais fatores que afetam a adsorção são a velocidade de agitação, razão sólido-líquido, tamanho das partículas, concentração inicial de adsorvente, ionização do adsorvato, natureza do adsorvente, solubilidade do adsorvato, área superficial, temperatura, distribuição da matéria mineral e a presença de grupos polares.

3.2.1 Mecanismos de adsorção

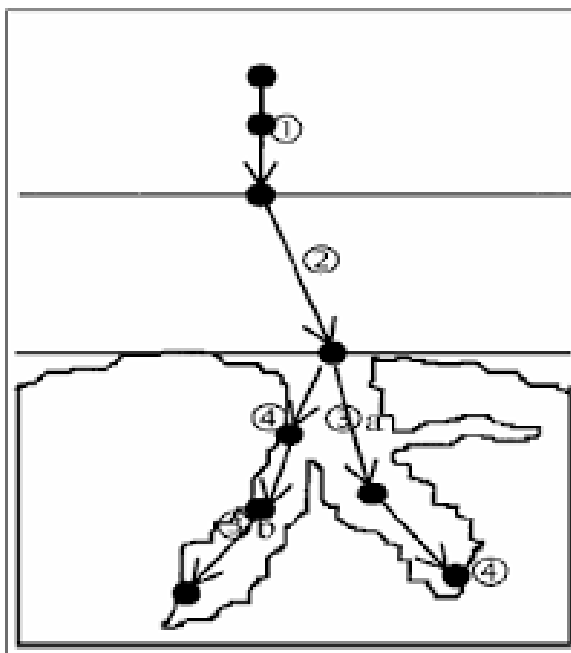
A adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção). Na adsorção física, intervêm apenas as forças de coesão molecular, também conhecidas como forças de Van Der Waals, que apresentam calores de adsorção relativamente pequenos. Já na adsorção química, os calores de adsorção são mais elevados e as forças que intervêm neste processo são as forças de atração parecidas às da valência (COSTA, 2007).

O processo de adsorção provém de uma interação entre o adsorvente e as espécies do soluto. Estas interações podem contribuir para a adsorção e dessorção como atração eletrostática, ligação covalente, ligação de hidrogênio entre outros. Os mecanismos de adsorção podem ser denominados como químicos, físicos e interfaciais, sendo que, os interfaciais podem ser de troca iônica ou quimissorção (TAFFAREL, 2010).

A troca iônica pode ser definida como a interação de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas que perdem ou ganham elétrons (PINO, 2005). Há ainda a adsorção específica ou adsorção por afinidade que provém da interação de partículas de adsorvato a grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e que não transformam quimicamente o adsorvato (OLIVEIRA, 2013).

Os mecanismos de adsorção (Figura 1) ocorrem basicamente em quatro etapas. A primeira etapa consiste na difusão do soluto do seio da fase fluida. Depois há a adsorção do soluto na superfície do adsorvente. Na etapa três acontece a difusão do soluto nos poros do adsorvente e em seguida ocorre a adsorção (BORBA et al., 2012; METCALF, 2003).

Figura 1- Mecanismos de adsorção



Fonte: Vasques (2010).

3.2.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção representa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

O objetivo da cinética de adsorção é instituir o tempo em que as amostras devem atingir o equilíbrio de adsorção (VASQUES et al., 2011). O estudo da cinética de adsorção é muito importante no tratamento de efluentes, pois permite avaliar o comportamento das reações ocorridas e os mecanismos da adsorção (ROYER, 2008).

Nascimento et al. (2014) explicita os principais modelos cinéticos. O modelo de pseudoprimeira ordem também conhecido como equação de Lagergren, é descrito pela Equação (1):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Quando:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\text{Pt Co}\cdot\text{g}^{-1}$).

O modelo pseudosegunda ordem pode ser expresso pela Equação (2):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Quando:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g}\cdot\text{PtCo}^{-1}\text{min}^{-1}$);

q_e e q_t : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\text{Pt Co}\cdot\text{g}^{-1}$).

As Equações (1) e (2) estão descritas na forma linearizada pelas Equações (3) e (4), respectivamente (AZIZ et Al., 2011):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

3.2.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever a adsorção de solutos por sólidos em temperaturas constantes (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998). Elas podem ser definidas também como a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma dada temperatura (STRÖHER, 2012).

Os modelos de isotermas de adsorção são muito importantes para descrever como o adsorvato se relaciona com o adsorvente, para que, com base nesta interação, seja possível utilizar da melhor maneira o adsorvente. Além de representar a afinidade entre eles, estes modelos indicam a viabilidade do processo de adsorção (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

Os modelos que mais se aplicam aos fenômenos de adsorção líquido-sólido são os modelos de Freundlich e Langmuir. O modelo de Langmuir considera a adsorção em superfície homogênea com número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície. Já o modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros

a relacionar a quantidade de adsorvato adsorvido e a concentração de adsorvato na solução em um modelo empírico (MOCELIN, 2007).

A obtenção de uma isoterma envolve o contato entre um adsorvente e um adsorvato, em soluções de diferentes concentrações conhecidas (RAMOS et al., 2017). De forma geral, as isotermas de Freundlich e Langmuir são a relação matemática para adsorção que acontece no equilíbrio (HIMMELBLAU, 2006). O modelo de isoterma de Freundlich segundo Oliveira (2011) é dado pela Equação (5):

$$q_e = k_f \cdot c_e^{1/n} \quad (5)$$

Quando:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (Pt Co·g⁻¹);

k_f : constante proporcional à capacidade de adsorção máxima do adsorvente (L·g⁻¹);

n : constante relacionada à declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio;

C_e : concentração final do soluto no equilíbrio (Pt Co·L⁻¹).

O modelo de isoterma de Langmuir segundo Nascimento (2014) é dado pela equação:

$$q_e = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (6)$$

Quando:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (Pt Co·g⁻¹);

k_L : constante relacionada com a energia de adsorção (L·Pt Co⁻¹);

q_m : quantidade máxima de soluto adsorvida pelo adsorvente (Pt Co·g⁻¹);

C_e : concentração final do soluto no equilíbrio (Pt Co·L⁻¹).

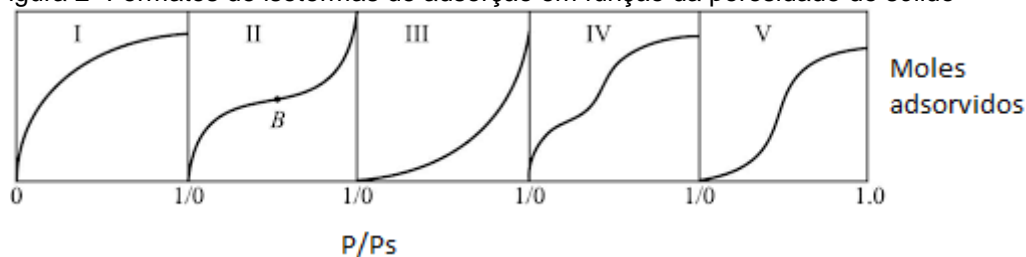
As Equações (5) e (6) estão descritas na forma linearizada respectivamente pelas equações (7) e (8) (AZIZ et Al., 2011).

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (7)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (8)$$

O formato de uma isoterma de adsorção (Figura 2) pode ser construído em função do tipo de porosidade do sólido. A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos e as do tipo II e III de sólidos com grande faixa de tamanho de poros. Já a isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50nm). Por fim, a isoterma do tipo V surge quando os efeitos de atração intermolecular são grandes (VASQUES, 2008).

Figura 2- Formatos de isotermas de adsorção em função da porosidade do sólido



Fonte: Vasques (2008).

3.2.4 Descarte do material após a adsorção

O descarte inadequado de resíduos acarreta em passivos ambientais capazes de colocar em risco e comprometer os recursos naturais e a qualidade de vida da sociedade atual e futura. No Brasil, as três formas principais de disposição final são os aterros controlados, aterros sanitários e os vazadouros a céu aberto, popularmente conhecido como lixões (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

O descarte de resíduos no solo deve ser estudado quanto aos fatores que afetam a precipitação, adsorção e o transporte de metais (ALCÂNTARA; CAMARGO, 2001). Lichtig et al. (2004) ressalta que a escolha do descarte de resíduos gerados em laboratórios depende do custo e da operação e ainda descreve que as principais formas de disposição de resíduos como incineração, imobilização, aterro e armazenamento subterrâneo necessitam de um pré-tratamento, cujo objetivo é a redução de volume.

Dallago e Smaniotto (2005) utilizaram couro como material adsorvente para remoção de corantes. Os autores ressaltam que este material contendo o corante adsorvido pode ser disposto em aterros industriais, pode passar pelo processo de hidrólise ácida ou básica ou ainda pode ser incinerado controladamente.

3.3 PIRÓLISE

A pirólise é um processo termoquímico que envolve a degradação térmica e pode ser utilizada para a transformação da biomassa em outro produto (MOCELIN, 2007). Para Viana (2013), no processo de pirólise podem ser geradas três frações, líquida (bio-óleo), sólida e gasosa.

A pirólise pode ser utilizada na produção de adsorventes a partir de lodo de esgoto. Neste caso, ela consiste em um tratamento térmico cujo material é submetido à temperaturas superiores a 300° C. Neste tratamento, a pirólise produz uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior que pode ser química ou física (MOCELIN, 2007).

Os produtos obtidos durante o processo de pirólise dependem de alguns fatores como a temperatura final do processo, tempo de aquecimento das partículas de biomassa, ambiente gasoso e das propriedades iniciais da biomassa (VIEIRA et al., 2011). A pirólise pode ser classificada em pirólise lenta ou pirólise rápida que são diferenciadas pelo tempo de residência, maior que 30 min e entre 0,5 a 5 segundos respectivamente (VIEIRA; ALEXANDRE, 2014).

A pirólise ainda pode ser classificada de acordo com a taxa de aquecimento em muito baixa (400 a 450°C), baixa (até 600°C), muito alta (550 a 650°C), alta com tecnologia flash-líquido (inferior a 650°C) e alta com tecnologia flash-gás (superior a 650°C) (KIMURA, 2009).

Os processos de pirólise têm como objetivo a obtenção de materiais com melhores propriedades e densidade energética elevada. Este processo é uma etapa de preparação do material onde podem ser removidos componentes voláteis e gases leves (MOCELIN, 2007). A pirólise de resíduos sólidos como o lodo de esgoto doméstico tem apresentado valores positivos na oportunidade de gerar energia a baixo custo (ALEXANDRE, 2013).

3.4 BIOSORÇÃO

O processo de biossorção para remoção de cor em efluentes utiliza adsorventes provenientes de materiais de origem natural, como por exemplo, *Macrófita egeria* (planta daninha aquática), e é uma tecnologia promissora e que vem se expandindo (MÓDENES et al., 2011). O processo de biossorção é proveitoso quando o material biossorvente é de baixo custo e requer poucos tratamentos prévios (ALMEIDA L., 2015).

Um elevado número de mecanismos independentes como adsorção química, física, interações eletrostáticas, troca iônica, complexação, quelação e micropigmentação, pode ser definido como biossorção, onde um poluente interage com um material adsorvente de origem biológica (DOTTO, 2012).

Ainda, segundo Dotto (2012), a biossorção apresenta algumas vantagens em relação a outros processos como grande disponibilidade de bioadsorvente, reutilização do bioadsorvente e não geração de resíduos. A principal vantagem, entretanto, é o baixo custo, pois o processo de biossorção utiliza materiais abundantes. Alguns resíduos agroindustriais como casca de castanha, casca de arroz, resíduos de chá, resíduos de caroço de azeitona e casca de frutas podem ser usados como bioadsorventes no processo de biossorção (ARAÚJO, 2011).

3.5 APLICAÇÃO DO LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE

Vários autores vêm estudando alternativas para uso do lodo de esgoto (CASTRO; SILVA; SCALIZE, 2015). Este biossólido apresenta um grande desafio quanto sua disposição final, uma vez que o mesmo é o principal produto gerado no tratamento de esgoto urbano. Entretanto, este produto apresenta bom potencial energético o que pode favorecer o reaproveitamento deste material (BATISTELLA et al., 2014).

Segundo Alexandre (2013), é na pirólise do lodo de esgoto que está a solução para a destinação deste resíduo, já que, por meio dela o lodo é convertido em matéria prima para geração de energia. No entanto, devido à complexidade deste material, o mesmo deve ser caracterizado para poder ser processado e utilizado de maneira adequada.

O processo de tratamento de efluentes das indústrias têxteis e alimentícias se torna complexo devido à presença de corantes e quando este efluente é lançado ou disposto de forma irregular, ele pode causar graves problemas ambientais. Para solucionar este problema, uma técnica alternativa é a adsorção utilizando lodo de esgoto como adsorvente, pois apresenta bons resultados e pode remover diversos tipos de corantes presentes nos efluentes (VIANA, 2013).

Ainda, segundo Viana (2013), vários trabalhos têm estudado a remoção de corantes, fenóis e metais pesados utilizando adsorventes obtidos por diferentes tipos de lodo de esgoto. A produção de adsorventes a partir deste material é de baixo custo, além de ser vantajoso por propiciar o reúso ou reciclagem desse resíduo.

Vasques (2012), após realizar a pirólise e combustão em lodo industrial, utilizou-o como adsorvente e verificou seu alto potencial na remoção de cor e matéria orgânica, alcançando resultados de remoção de até 99,5% para a cor. Já Viana (2013) utilizou lodo de esgoto pirolisado para adsorção de fenol e alcançou eficiência de 93,5%.

3.6 EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os efluentes industriais podem ser definidos como sendo as águas residuais industriais que são lançadas diretamente no corpo hídrico ou no sistema de esgoto urbano (ANDRADE, 2003). Tendo em vista a grande preocupação em relação à contaminação das águas naturais, a indústria têxtil necessita um cuidado especial. Este é um ramo industrial que gera grandes quantidades de efluentes, os quais, quando não tratados de forma correta, podem ser grandes fontes de contaminação das águas (KUNZ; ZAMORA, 2002).

A escolha de um dado tratamento para o efluente industrial deve ser analisada particularmente de acordo com os processos produtivos de cada empresa. Este deve levar em consideração as características dos efluentes, os padrões de lançamento estabelecidos nas legislações vigentes, além dos custos financeiros (FEAM, 2014).

Os efluentes gerados em indústrias têxteis diferenciam sua composição em relação à etapa de processamento à qual são submetidos e esta composição é o que os torna difícil de tratar (ANDRADE, 2003). Estes efluentes são de alta condutividade e apresentam em sua composição alto teor de corantes, elevada

quantidade de matéria orgânica, alta concentração de metais pesados, surfactantes e aditivos (ANDRADE, 2003; PERUZZO, 2003).

As características dos efluentes têxteis dependem dos processos industriais, tipo de fibra e produtos químicos utilizados. O alto consumo de água na indústria têxtil vem principalmente dos processos de lavagem e beneficiamento de fios e tecidos, além da lavagem de plantas e equipamentos (FEAM, 2014). O processo de tingimento é feito para dar cor aos fios ou tecidos e a identificação de tipos de efluentes a partir deste processo torna-se complicado (ANDRADE, 2003).

Os efluentes de indústrias têxteis causam grandes problemas ambientais, por apresentarem uma elevada quantidade de carga orgânica e de cor. Este efluente quando descartado em um corpo hídrico sem tratamento prévio, prejudica a realização da fotossíntese, além de apresentar toxicidade aos seres vivos aquáticos (JUNIOR et al., 2009).

3.6 CORANTES

Os corantes são conhecidos no ramo das indústrias têxteis pelas suas ótimas propriedades de brilho e solidez, além de ser utilizados para tingimento e estamparia do algodão (JUNIOR et al., 2009). Entretanto, os corantes oriundos da indústria têxtil são considerados tóxicos e apresentam baixa taxa de degradabilidade (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

As moléculas dos corantes para tingimento da fibra têxtil podem ser divididas em grupo cromóforo e estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNZ; ZAMORA, 2002). Os corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento do tecido em cerca de 1% a 15 %, percentual este que será parte da composição do efluente gerado (VASQUES, 2008). Estes, quando presentes em efluentes têxteis, mesmo em pequena quantidade conferem cor intensa ao mesmo (VASQUES et al., 2011).

A utilização dos corantes em indústrias têxteis depende do tipo de fibra têxtil, ou seja, para cada grupo de fibra corresponde um grupo de corantes (ANDRADE, 2003). Segundo Sonai (2012) os corantes podem ser classificados de acordo com o uso têxtil em corantes ácidos, diretos, básicos, reativos, dispersivos, à cuba, à base de enxofre, azóicos e pigmentativos.

3.6.1 Remoção de cor em efluentes da indústria têxtil

Diversas são as formas para remoção da cor em efluentes. O processo físico-químico (precipitação-coagulação) seguido de tratamento biológico via sistema de lodos ativados é utilizado nas indústrias para remoção da carga de corante. As técnicas de tratamento de efluentes por coagulação seguida por flotação ou sedimentação são eficientes na remoção de material particulado, porém deficientes na remoção de cor dos efluentes (KUNZ; ZAMORA, 2002).

Inúmeros bioadsorventes como fungos, bactérias, quitosana, algas e materiais oriundos de plantas, vêm sendo utilizados na remoção de corantes pelo processo de biossorção (DOTTO, 2012). Existe ainda o tratamento com ozônio para remoção de cor em efluentes têxteis, que tem se mostrado bastante eficiente (KUNZ; ZAMORA, 2002). Contudo, há vários estudos em relação à remoção de corantes de efluentes têxteis que vem sendo desenvolvidos, buscando aliar um tratamento de baixo custo à grande eficiência (PEIXOTO et al., 2013).

Entre os estudos para a remoção de cor em efluentes, o processo de adsorção tem se mostrado eficiente (VASQUES et al., 2011). Lunardi (2014), por exemplo, utilizou como adsorvente o pó de serragem *Pinus sp.* para remoção de cor de efluente têxtil e obteve até 92,04% de remoção. Honorato et al. (2015) avaliou a biossorção do corante azul de metileno utilizando adsorventes de palha de milho e palmito pupunha e obteve como resultado de capacidade máxima de adsorção 102,8 mg·g⁻¹ e 50,96 mg·g⁻¹, respectivamente.

3.7 LEGISLAÇÕES APLICÁVEIS A EFLUENTES

A Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Esta resolução prescreve que os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após tratamento correto, além de estar em acordo com esta e outras legislações vigentes (BRASIL, 2011).

O anexo nº 07 da resolução CEMA nº 70 de 11 de agosto de 2009, estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais para indústrias de tinturaria, têxteis e lavanderia industrial. Ele descreve que os efluentes

de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados no corpo hídrico se atender aos parâmetros estabelecidos. Para efluentes de indústrias têxteis estabelece valores permissíveis de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Demanda Química de Oxigênio (DQO) ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), cromo total ($0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), cádmio total ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), cianeto total ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ferro dissolvido ($15,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), níquel total ($2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), cobre dissolvido ($1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), zinco total ($5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e toxicidade aguda (PARANÁ, 2009).

A resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA, é utilizada para classificação de águas e define alguns parâmetros de cor. Sendo cor verdadeira em nível de cor natural do corpo de água em $\text{mg Pt Co}\cdot\text{L}^{-1}$ para águas doces classe 1, limite de cor verdadeira de $75 \text{ mg Pt Co}\cdot\text{L}^{-1}$ para águas doces da classe 2 e 3. Para as águas salinas de classe 1, 2 e 3 os corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes (BRASIL, 2005).

3.8 REÚSO DA ÁGUA

A água apresenta inúmeras utilidades para sobrevivência humana além de outras que são diferenciadas pelo seu uso. Na indústria têxtil, ela pode ser utilizada como meio de transporte para os produtos químicos do processo e também para a retirada do excedente desses produtos químicos que são indesejáveis para o fio e o tecido (ANDRADE, 2003).

Os impactos ambientais têm se tornando cada vez mais frequentes a partir do crescimento populacional ocorrido nos últimos tempos. Entre esses impactos, a contaminação das águas tem se destacado. Considerando o grande valor agregado a este bem, as empresas começaram a se preocupar com processos de economia de água em seus processos produtivos (KUNZ; ZAMORA, 2002).

Um jeito de economizar é reutilizar a água. A direta de reúso é um termo para designar o tratamento de um efluente para sua reutilização para uma determinada finalidade. Esta finalidade pode ser interna ao próprio empreendimento ou externa, como por exemplo, o reúso de efluentes para fins agrícolas (CIRRA, 2004).

A reutilização de um efluente tratado pode reduzir os custos de produção, uma vez que a água reutilizada é 75% mais barata que usar água potável (FEAM, 2014). A água é a matéria prima mais utilizada na manufatura dos produtos e,

portanto, para o tratamento de efluentes têxtil, é preferível um tratamento que possibilite reciclar o efluente tratado no processo de produção (ANDRADE, 2003).

Para que a água possa ser reutilizada na indústria têxtil, ela deve estar em acordo com alguns parâmetros (Tabela 1), a fim de minimizar riscos ao processo (CIRRA, 2004).

Tabela 1- Requisitos de qualidade para água da indústria têxtil

Processo	Cor (Pt Co·L ⁻¹)	Dureza (CaCO ₃) (mg·L ⁻¹)	Fe ¹ (mg·L ⁻¹)	Mn ² (mg·L ⁻¹)	pH	SDT ³ (mg·L ⁻¹)	SS ⁴ (mg·L ⁻¹)
Engomagem	5,0	25	0,3	0,05	6,5-10	100	5,0
Lavagem	5,0	25	0,1	0,01	3,0-10,5	100	5,0
Branqueamento	5,0	25	0,1	0,01	2,0-10,5	100	5,0
Tingimento	5,0	25	0,1	0,01	3,5-10	100	5,0

Fonte: Adaptado de Cirra (2004).

¹Ferro;

²Manganês;

³Sólidos Dissolvidos Totais;

⁴Sólidos suspensos.

Convém ressaltar que estes requisitos podem ser modificados com o tempo devido ao avanço tecnológico, problemas relacionados à escassez de recursos naturais e poluição os quais proporcionarão restrições com relação ao uso da água com o grau de qualidade até então considerado (CIRRA, 2004).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 EFLUENTE TÊXTIL

O efluente têxtil foi coletado em uma lavanderia industrial localizada no município de Francisco Beltrão-PR, cuja atividade principal é a lavanderia e cujas atividades secundárias são tinturarias, toalheiros, confecção de peças de vestuário (exceto roupas íntimas) e facção de peças de vestuário. No momento da coleta realizou-se a medição da condutividade e do pH do efluente.

A coleta consistiu em uma amostra simples do efluente, sendo o volume de aproximadamente 30L. Este volume foi armazenado em recipientes de 5L a uma temperatura de aproximadamente 2°C para preservar ao máximo as características do efluente. Estes recipientes ficaram acondicionados em freezer do Laboratório de Águas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Francisco Beltrão-PR. Para realização das análises, o efluente foi descongelado até temperatura ambiente.

4.1.1 Análises de caracterização do efluente têxtil

Logo após a coleta do efluente, o mesmo foi caracterizado por meio das análises de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos, DBO e DQO. Estas análises foram realizadas no Laboratório para Garantia de Qualidade (LGQ), localizado no município de Francisco Beltrão-PR. No Laboratório de Águas da UTFPR realizou-se ainda a quantificação da cor verdadeira do efluente bruto.

4.2 LODO DE ESGOTO

4.2.1 Coleta e preparo inicial

O material adsorvente utilizado neste trabalho foi o lodo de esgoto sanitário. Este foi coletado no leito de secagem (área em céu aberto para secagem do material), da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), localizada no município de Francisco Beltrão-PR. O mesmo foi levado ao Laboratório de Solos da

UTFPR câmpus Francisco Beltrão, onde ficou acondicionado em estufa de secagem da marca Deleo por um período de 24h a 80°C.

Após este período, este resíduo passou por trituração com auxílio de pistilo e almofariz para posteriormente, a cada 100g do material, ser peneirado em um agitador de peneiras com as granulometrias de 1,190; 0,500; 0,354; 0,250; 0,177; 0,149 e 0,074mm, usando um conjunto de peneiras da Série Tyler. Dentre estas granulometrias, a que se apresentou em maior quantidade retida nas peneiras foi a escolhida para a realização das análises.

4.2.2 Pirólise do material adsorvente

Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial do tipo 2^3 (dois níveis e três variáveis) com triplicata no ponto central (representado pela letra C na Tabela 2), de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, para o processo de pirólise (tratamento térmico) em forno mufla (Tabela 2).

Tabela 2- Planejamento fatorial 2^3

Variável	Nível mínimo	Ponto Central	Nível máximo
Temperatura (°C)	300	400	500
Tempo (min)	30	60	90
Catalisador (g)	0	0,050	0,100
Experimento	Variáveis		
10 C	400	60	0,05
8	500	90	0,10
7	300	90	0,10
6	500	30	0,10
2	500	30	0
1	300	30	0
4	500	90	0
9 C	400	60	0,05
11 C	400	60	0,05
5	300	30	0,10
3	300	90	0

Fonte: Autoria própria (2018).

Após definidas as variáveis, os cadinhos tampados, contendo 2g de lodo de esgoto foram levados ao forno mufla conforme tempo, temperatura e quantidade de catalisador (Carbonato de Sódio, Na_2CO_3) descritos no planejamento fatorial. Esta é uma metodologia adaptada ao trabalho de Mocelin (2007).

4.2.3 Tratamento químico

O tratamento químico tem por objetivo aumentar a capacidade de adsorção do lodo de esgoto. Para realização do mesmo utilizou-se solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A quantidade de material tratado equivale à metade da quantidade do lodo obtido na pirólise. Para cada grama de lodo, foram utilizados 50 mL da solução de H_2SO_4 $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Em cada Erlenmeyer de 250 mL, foi adicionada a quantidade de lodo e solução de ácido sulfúrico determinado anteriormente. Estes foram submetidos à agitação em incubadora *shaker*, marca Logen LS 4500, à 20°C e 150 rpm e por um período de 3h. Em seguida, o material foi filtrado em papel filtro quantitativo e seco em estufa de secagem a 50°C por um período de 12h. Este procedimento foi adaptado do trabalho de Sonai (2012).

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Antes de realizar os ensaios de adsorção foi feito um teste preliminar para verificar o efeito do pH na adsorção. Realizou-se um experimento com o pH original do efluente e outros dois experimentos ajustando-se o pH para 3 e 5. O adsorvente utilizado foi o lodo de esgoto pirolisado a 500°C por 30 min, com 0,1g de Na_2CO_3 , tratado quimicamente. Um grama de lodo ficou em contato com 50 mL de cada efluente e após 24h de agitação, os materiais passaram por centrifugação e leitura da absorbância no sobrenadante. Com os valores de absorbância foi possível verificar se o pH do efluente influenciou a adsorção.

Após avaliar o efeito do pH, todos os materiais adsorventes obtidos da pirólise e tratamento químico foram avaliados com relação à capacidade de adsorção em que a variável resposta para o planejamento experimental foi a porcentagem de remoção de cor verdadeira. Foram avaliados os adsorventes obtidos após a pirólise, com e sem tratamento químico.

Os experimentos de adsorção foram realizados em tubos falcon de 50 mL, em que foi adicionado 1,0g de lodo (tratado e não tratado quimicamente) juntamente com 50 mL do efluente têxtil. Estes foram levados a agitação em mesa agitadora, marca Solab SL 180/DT, por um período de 24h. Em seguida, o material foi

centrifugado e no sobrenadante resultante foi realizada a leitura da absorbância em Espectrofotômetro UV-vis para determinação da cor verdadeira.

4.3.1 Método para quantificação da cor verdadeira

O método utilizado para a quantificação de cor verdadeira foi uma adaptação ao método 2120 C APHA (2017). Em um balão volumétrico de 250 mL foram adicionados 0,3115g de hexacloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6), 0,25g de cloreto de cobalto hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) e 25 mL de ácido clorídrico (HCl). Em seguida, o volume foi completado com água destilada. Esta solução estoque equivale a 500 unidades de cor verdadeira. Em seguida, foram realizadas diversas diluições dessa solução (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400 unidades de cor verdadeira).

Em cada ponto da diluição foi feita a leitura da absorbância no comprimento de onda de 465 nm, e de posse destes valores foi possível gerar um gráfico relacionando unidades de cor verdadeira ($Pt\ Co \cdot L^{-1}$) versus absorbância (nm). A partir deste gráfico foi gerada uma equação da reta, onde a absorbância lida nos experimentos da adsorção foi inserida para determinar a cor verdadeira e avaliar a porcentagem de remoção de cor. O lodo que apresentou maior porcentagem de remoção de cor foi utilizado nos experimentos das cinéticas e isotermas de adsorção.

A porcentagem de remoção de cor verdadeira foi calculada por meio da Equação (9).

$$Remoção (\%) = \frac{c_i - c_f}{c_i} * 100 \quad (9)$$

Quando:

C_i = Concentração inicial ($Pt\ Co \cdot L^{-1}$);

C_f = Concentração final ($Pt\ Co \cdot L^{-1}$);

Calculou-se também a capacidade de adsorção do adsorvente por meio da Equação (10).

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) * V}{m} \quad (10)$$

Quando:

q_e = Capacidade de adsorção do adsorvente (Pt Co·g⁻¹);

C_i = Concentração inicial (Pt Co·L⁻¹);

C_f = Concentração final (Pt Co·L⁻¹);

V = Volume de efluente (L);

m = Massa de adsorvente (g).

Por fim, as análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* Statistica 7.0.

4.3.2 Cinética de adsorção

Para a determinação da cinética de adsorção, a metodologia foi baseada no trabalho de Pereira e Giacomoni (2015). Em tubos Falcon de 50mL foi adicionado 1,0g de lodo de esgoto com e sem tratamento químico e 50 mL do efluente bruto. O material foi colocado sob agitação em mesa agitadora e em tempos pré-determinados de 2min, 4min, 6min, 8min, 10min, 20min, 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 6h e 8h cada tubo Falcon foi retirado da agitação e centrifugado, para posteriormente efetuar a leitura da absorbância do sobrenadante.

Com o valor da absorbância foi possível fazer a quantificação da cor verdadeira. O tempo de equilíbrio foi determinado a partir do tempo no qual a unidade de cor se manteve constante. Os dados ainda foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens.

4.3.3 Isotermas de adsorção

Para determinar as isotermas de adsorção, foi utilizada a metodologia adaptada ao trabalho de Furlan (2008). O efluente têxtil foi diluído em 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90%, sendo o efluente bruto considerado como uma concentração de 100%.

Em cada tubo Falcon de 50 mL contendo a diluição do efluente em água destilada, foi adicionado 1,0g de lodo com e sem tratamento químico, e deixado em agitação em mesa agitadora no tempo de equilíbrio determinado na cinética de adsorção. Em seguida, o material foi centrifugado e o sobrenadante teve sua leitura de absorbância avaliada. Com o valor da absorbância foi possível fazer a

quantificação da cor verdadeira e os dados foram ajustados as isotermas de Langmuir e Freudlich.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO PARA REÚSO

Após a realização do tratamento do efluente pelos ensaios de adsorção, foi realizada a determinação da viabilidade para reúso da água de acordo com o Manual de Orientações para o Setor Industrial (CIRRA, 2004). Para tal, foram realizadas as análises de cor, dureza, concentração de ferro, concentração de manganês, pH, concentração de sólidos dissolvidos totais e sólidos em suspensão.

As análises de concentração de ferro, manganês, sólidos dissolvidos totais e sólidos em suspensão foram realizadas no Laboratório LGQ. A aferição do pH foi feita com o auxílio de um pHmetro do Laboratório de Polímeros da UTFPR, Câmpus Francisco Beltrão.

A quantificação da cor verdadeira foi determinada pelos ensaios de adsorção, enquanto que a análise e quantificação da dureza foi feita pelo método titulométrico do EDTA-Na (2340 C) (APHA, 2017). Estas análises foram realizadas no efluente tratado por meio da adsorção utilizando os dois melhores adsorventes (com e sem tratamento químico).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO E MATERIAIS ADSORVENTES

4.5.1 Análise de FTIR

A análise de Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), que permite identificar os grupos funcionais presentes na superfície do lodo de esgoto, foi realizada na Central de Análises da UTFPR, câmpus Pato Branco, por meio do equipamento Perkin Elmer Frontier.

4.5.2 Análise de Fisissorção de N₂

A análise de Fisissorção de N₂ é utilizada para caracterizar a área superficial específica, o volume e o diâmetro médio de mesoporo, por meio do modelo de

Brunauer, Emmett e Teller (BET), e, ainda, descrever a área superficial acumulativa, volume, diâmetro médio e distribuição de poros do material adsorvente pelo modelo de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (SANTANA et al., 2012). Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR setor Palotina-PR, utilizando o equipamento Nova Surface Area Analyzer 2000e marca Quantachrome.

4.5.3 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) é definido como o pH no qual a carga da superfície é zero, ou ainda, onde o número de cargas negativas é igual ao número de cargas positivas. Para determina o ponto de carga zero do lodo de esgoto, adicionou-se 0,1g de lodo (pirolisado e pirolisado e tratado quimicamente) em nove Erlenmeyers com 50 mL de uma solução de NaCl $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Em seguida foi adicionado HCl ou NaOH para adequação do pH em 2,5; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 e 11,0 cujos valores de pH's iniciais foram identificados. Posteriormente, os frascos ficaram em agitação em mesa vibratória (aproximadamente 150 rpm) por 24h. Após agitação, as amostras passaram por filtração e medição de pH novamente. Por meio do gráfico de valores de pH inicial *versus* pH final e cujo valor inicial e final se coincidir, pôde-se identificar o ponto de carga zero. Esta metodologia é adaptada ao trabalho de Vijayakumar et al. (2009).

4.5.4 Análise imediata

A análise imediata fornece a composição dos lodos, facilitando o entendimento sobre o rendimento dos produtos da pirólise (ALEXANDRE; VIEIRA 2014). O tamanho de partícula que ficou retido nas peneiras em maior quantidade foi utilizado para a análise imediata a fim de obter o percentual de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo presentes no lodo de esgoto.

Esta análise ainda foi realizada para o lodo pirolisado e para o lodo pirolisado e tratado quimicamente antes e após passar pelo processo de adsorção. Escolheu-se realizar a análise imediata para o lodo cujo tratamento teve a maior remoção de cor na adsorção. Tais análises seguiram os procedimentos propostos

pelas normas CEN/TS 14774-1 de 2004, CEN/TS 15148 de 2005 e CEN/TS 14775 de 2004.

Inicialmente, fez-se a preparação das cápsulas e dos cadinhos com suas respectivas tampas (em triplicata). Todos foram submetidos ao forno mufla a 900°C por um período de duas horas a fim de eliminar quaisquer impurezas e umidade. Depois desse tempo, foram armazenados em dessecadores até atingirem temperatura ambiente e pesados em balança analítica.

Para a determinação da umidade, adicionou-se um 1,0g de lodo em cada cápsula e cadinho sem tampa, levando-se ao forno mufla a 105°C por 2h. Decorrido este tempo, deixou-se atingir a temperatura ambiente, pesando-os novamente. Depois disso repetiu-se o mesmo processo intercalando períodos de 1h apenas, até que os mesmos atingissem massa constante.

Com o material restante da análise de umidade, os cadinhos com tampa foram levados ao forno mufla a 900°C por um período de 7 min para determinar a quantidade de matéria volátil. Já as cápsulas foram levadas ao forno mufla a 550°C por 4h para a quantificação das cinzas. O percentual de carbono fixo foi encontrado por diferença. As equações utilizadas no cálculo da análise imediata são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Equações para determinação da análise imediata

Umidade	$\frac{\text{Amostra inicial}_{\text{umidade}} - \text{amostra final}_{\text{umidade}}}{\text{amostra inicial}_{\text{umidade}}} \times 100$
Matéria Volátil (b.s.)	$\frac{\text{amostra final}_{\text{umidade}} - \text{amostra final}_{\text{matéria volátil}}}{\text{amostra final}_{\text{umidade}}} \times 100$
Cinzas (b.s.)	$\frac{\text{amostra final}_{\text{cinzas}}}{\text{amostra final}_{\text{umidade}}} \times 100$
Carbono Fixo (b.s.)	$100 - (\text{matéria volátil} + \text{Cinzas})$

Fonte: adaptado de CEN/TS 14774-1 (2004), CEN/TS 15148 (2005) e CEN/TS 14775 (2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 EFLUENTE TÊXTIL

Como o efluente é oriundo de uma lavanderia industrial e esta faz tingimentos em peças de tecido, principalmente jeans, o efluente é predominantemente azul (Figura 3). No momento da coleta do efluente o mesmo apresentou condutividade de $335 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e pH próximo da neutralidade 7,7.

Figura 3- Efluente têxtil no momento da coleta



Fonte: Autoria própria (2018).

5.1.1 Caracterização do efluente têxtil

As análises de caracterização do efluente (Tabela 4) ajudaram a justificar que o efluente precisa passar por um tratamento antes de ser descartado no corpo hídrico. O anexo n° 07 da resolução CEMA n° 70 de 11 de agosto de 2009, estabelece valores permissíveis de DBO de $50 \text{ mg de O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, e DQO de $200 \text{ mg de O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ para que o efluente oriundo de uma lavanderia industrial possa ser lançado no corpo hídrico (PARANÁ, 2009). O efluente têxtil apresentou valores de DBO e DQO acima dos limites permitidos na legislação. Esses valores elevados podem ser em função da adição de substâncias químicas que são usadas no processamento dos tecidos como, por exemplo, dispersantes, detergentes e amaciantes.

A resolução n° 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA, que estabelece também padrões de lançamento de esgoto define, por exemplo, para águas doces,

um limite de até 40 Unidades Nefelométricas de Turbidez (BRASIL, 2005). A determinação de sólidos implica na qualidade de água, pois uma quantidade excessiva de sólidos suspensos contribui negativamente nos parâmetros de cor, turbidez e microbiológicos (SABESP, 1999). Os valores excedentes de turbidez, sólidos suspensos e principalmente de cor verdadeira encontrados neste efluente pode ocorrer em função da presença de corantes.

Tabela 4- Caracterização do efluente

Análise	Resultado	Método utilizado
DQO	470,90 mg O ₂ ·L ⁻¹	5220D APHA (2017)
DBO	277,83 mg O ₂ ·L ⁻¹	5210B APHA (2017)
Sólidos Suspensos Totais	298,50 mg·L ⁻¹	2540D APHA (2017)
Turbidez	47,20 NTU ¹	2130B APHA (2017)
Cor verdadeira	2212,5 Pt Co·L ⁻¹	2120C APHA (2017)

Fonte: Autoria própria (2018).

¹Unidades Nefalométricas de Turbidez.

Diante dos resultados das análises de caracterização do efluente em comparação com as legislações, é possível afirmar que o efluente bruto não se enquadra nos padrões de lançamento de efluentes e por isso deve passar por algum tipo de tratamento como, por exemplo, a adsorção.

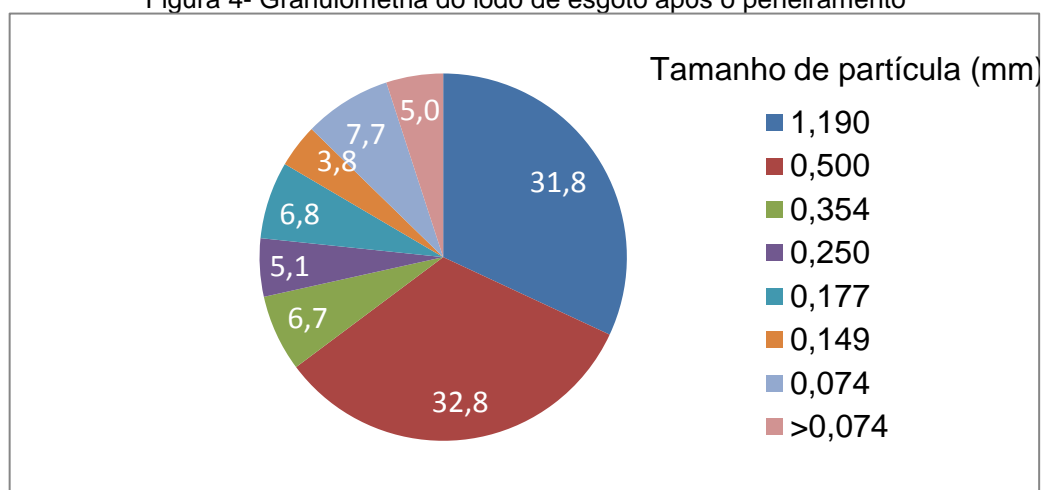
5.2 LODO DE ESGOTO

5.2.1 Coleta e preparo inicial

Pelo fato do lodo de esgoto ficar disposto em leito de secagem, no dia da coleta, o mesmo estava muito úmido, pois havia chovido no dia que antecedeu a coleta. Desta forma, para a secagem completa do material, o lodo precisou ser remexido algumas vezes.

Depois da secagem, trituração e peneiramento, o tamanho de partícula escolhido para realização das análises foi a que ficou entre 1,190 a 0,500mm, pois esta faixa de tamanho foi a que ficou retida em maior quantidade nas peneiras (Figura 4).

Figura 4- Granulometria do lodo de esgoto após o peneiramento



Fonte: Autoria própria (2018).

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Com relação ao teste preliminar para verificar se o pH do efluente poderia influenciar nos ensaios de adsorção (Tabela 5), verificou-se que a menor absorvância, que representaria mais remoção de cor, ocorreu no efluente cujo pH não foi ajustado. Diante disso, todos os ensaios de adsorção e demais análises ocorreram sem ajuste do pH no efluente.

Tabela 5- Teste preliminar aos ensaios de adsorção

	Efluente com pH 7,7	Efluente com pH 3	Efluente com pH 5
Absorvância (nm)	0,0346	0,0353	0,0363

Fonte: Autoria própria (2018).

5.3.1 Determinação da cor verdadeira

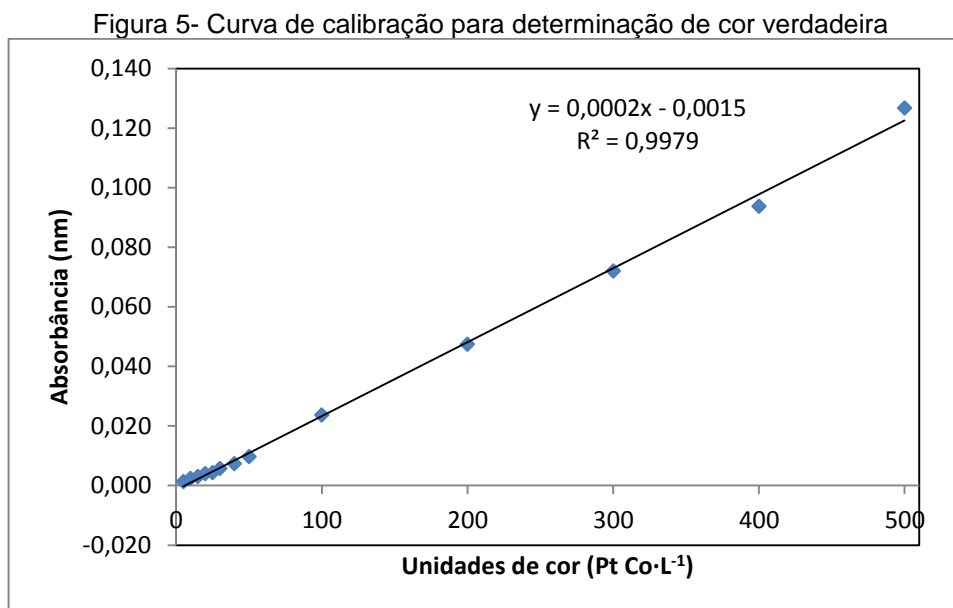
Na Figura 5 é mostrada a curva de calibração para a determinação de cor verdadeira. Os dados resultaram num coeficiente de correlação $R^2=0,9979$, o que mostra um bom ajuste dos valores obtidos. As unidades de cor verdadeira para as análises podem ser calculadas por meio da Equação (11), gerada a partir deste gráfico.

$$y = 0,0002X - 0,0015 \quad (11)$$

Quando:

Y = absorvância (nm);

X = Unidades de cor (PtCo·L⁻¹).



Fonte: Autoria própria (2018).

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os dados de porcentagem de remoção da cor verdadeira para os adsorventes obtidos. A adsorção com o lodo sem tratamento químico obteve resultados satisfatórios, cuja porcentagem de remoção de cor chegou a 94,39%. Entretanto a adsorção com o lodo que passou pelo tratamento químico, obteve os melhores resultados, em que vários experimentos chegaram a 100% de remoção de cor.

Tabela 6- Resultados da adsorção com lodo sem tratamento químico

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Na ₂ CO ₃ (g)	Unidades de Cor (Pt Co·L ⁻¹)	Remoção (%)	q _e (Pt Co·g ⁻¹)
10 C	400	60	0,05	563,33	70,60	67,63
8	500	90	0,10	467,50	75,60	72,42
7	300	90	0,10	339,17	82,30	78,83
6	500	30	0,10	522,50	72,73	69,67
2	500	30	0	214,17	88,82	85,08
1	300	30	0	382,50	80,03	76,67
4	500	90	0	107,50	94,39	90,42
9C	400	60	0,05	530,00	72,34	69,29
11C	400	60	0,05	512,50	73,25	70,17
5	300	30	0,10	1627,50	15,05	14,42
3	300	90	0	637,50	66,72	63,92

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 7- Resultados da adsorção com lodo com tratamento químico

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Na ₂ CO ₃ (g)	Unidades de Cor (Pt Co·L ⁻¹)	Remoção (%)	q _e (Pt Co·g ⁻¹)
10 C	400	60	0,05	64,17	91,27	33,54
8	500	90	0,10	0,00	100,00	36,75
7	300	90	0,10	367,50	50,00	18,38
6	500	30	0,10	0,00	100,00	36,75
2	500	30	0	0,00	100,00	36,75
1	300	30	0	585,83	20,29	7,46
4	500	90	0	0,00	100,00	36,75
9C	400	60	0,05	124,17	83,11	30,54
11C	400	60	0,05	52,50	92,86	34,13
5	300	30	0,10	269,17	63,38	23,29
3	300	90	0	557,50	24,15	8,88

Fonte: Autoria própria (2018).

O lodo do experimento 4 (pirolisado a 500°C, por 90 min e sem catalisador) foi considerado o melhor adsorvente para a adsorção com lodo sem tratamento químico, pois, foi o que obteve maior porcentagem de remoção de cor e maior capacidade de adsorção (q_e). Por outro lado, na adsorção com lodo tratado quimicamente, como houve quatro experimentos com 100% de remoção, considerou-se o melhor adsorvente aquele que necessitou de menor gasto de energia (menor temperatura), menor tempo no forno e menor quantidade de catalisador para seu preparo (experimento 2).

Diante disso, o adsorvente que atende a maioria dos critérios é o lodo do experimento 2, pois, embora ele seja pirolisado na maior temperatura, ele atende os dois critérios subsequentes, menor tempo de forno (30 min) e ausência de catalisador. Os adsorventes que removeram maior quantidade de cor foram usados para todos os demais experimentos deste trabalho.

A cor verdadeira inicial do efluente na adsorção com o LP foi de 1915,83 Pt Co·L⁻¹ e com o LTQ foi de 735,00 Pt Co·L⁻¹. A adsorção com o LP foi realizada antes da adsorção com o LTQ, por isso a cor verdadeira do efluente foi diminuindo com o tempo de armazenagem, provavelmente pela sedimentação de sólidos suspensos. Isso explica porque o valor de q_e foi maior para o LP do que para o LTQ, uma vez que a porcentagem de remoção é maior para o LTQ.

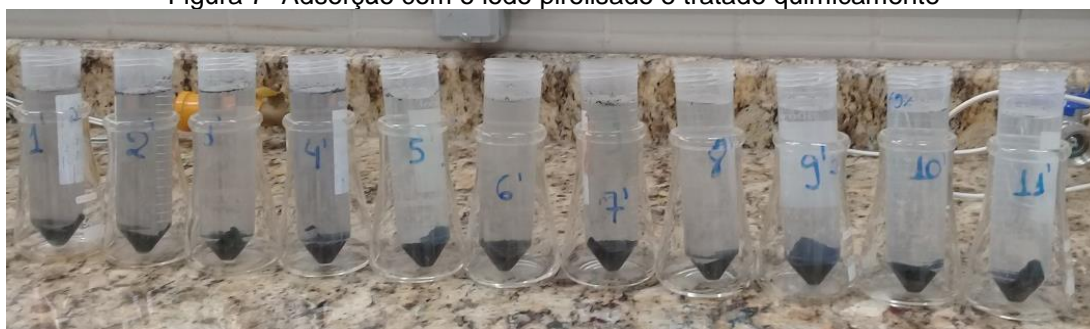
Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os resultados da adsorção com o lodo sem tratamento químico e com tratamento químico, respectivamente. A ordem dos experimentos é 7, 1, 5, 3, 10C, 9C, 11C, 8, 6, 2, 4 da esquerda para a direita. Visualmente é possível notar que a adsorção com o lodo tratado quimicamente foi melhor para a remoção de cor do efluente têxtil.

Figura 6- Adsorção com o lodo pirolisado



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 7- Adsorção com o lodo pirolisado e tratado quimicamente

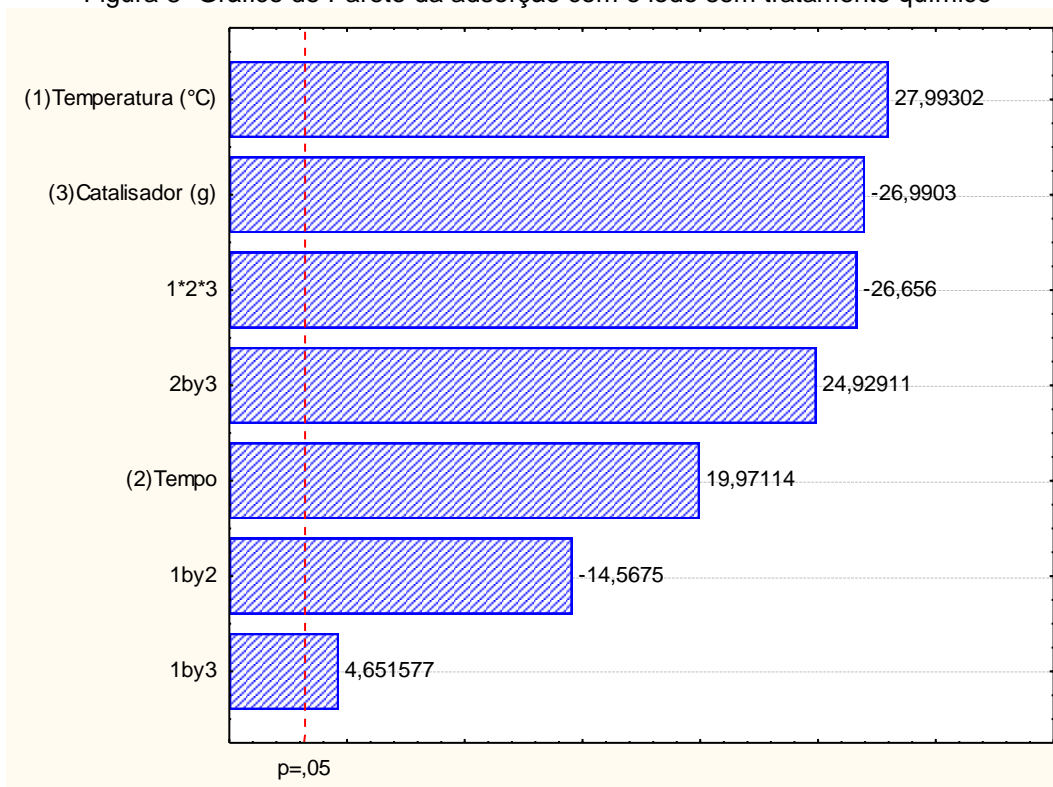


Fonte: Autoria própria (2018).

Os gráficos de Pareto (Figuras 8 e 9) mostram a estatística dos parâmetros que foram significativos para a adsorção além da interação entre os mesmos tendo como base o teste de variância, também conhecido como ANOVA. O nível de significância utilizado neste teste foi de 5%, logo, valores a direita da linha vermelha são ditos significativos enquanto que valores a esquerda da linha não são significativos.

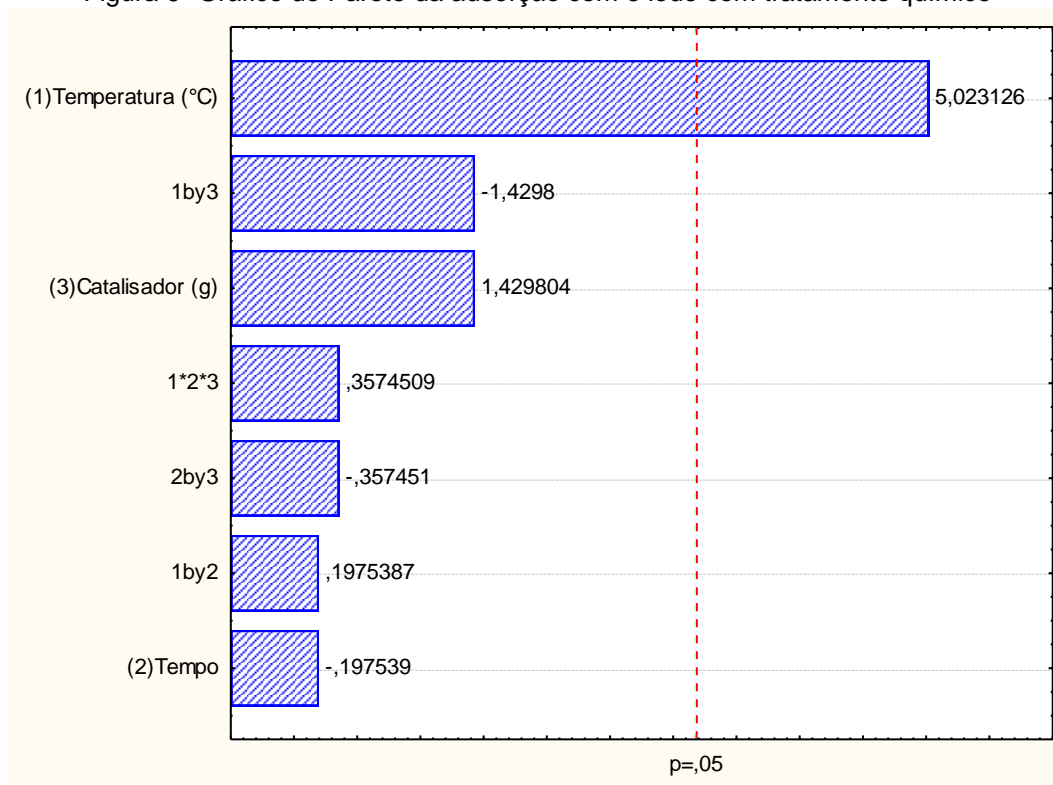
Com a análise dos gráficos de Pareto pode-se afirmar ao nível de 5% de significância que todos os parâmetros testados na adsorção, além de suas interações entre si, são significativos para a adsorção usando lodo sem tratamento químico, enquanto que para a adsorção usando lodo tratado quimicamente, somente o parâmetro temperatura é significativo.

Figura 8- Gráfico de Pareto da adsorção com o lodo sem tratamento químico



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 9- Gráfico de Pareto da adsorção com o lodo com tratamento químico



Fonte: Autoria própria (2018).

O modelo matemático gerado no *software* Statistica 7.0 descreve os efeitos de cada parâmetro usado na adsorção (temperatura, tempo e catalisador) para

obtenção da porcentagem de remoção de cor. Para a adsorção usando o lodo pirolisado, o modelo é mostrado na Equação (12). Já para a adsorção usando o lodo pirolisado e tratado quimicamente o modelo é mostrado na Equação (13).

$$\text{Porcentagem de remoção} = 71,98 + 21,86T + 15,59t - 21,07C - 11,37Tt + 3,63TC + 19,46tC - 20,81TtC \quad (12)$$

$$\text{Porcentagem de remoção} = 75,00 + 60,54T - 2,38t + 17,23C + 2,38Tt - 17,23TC - 4,31tC + 4,31TtC \quad (13)$$

Quando:

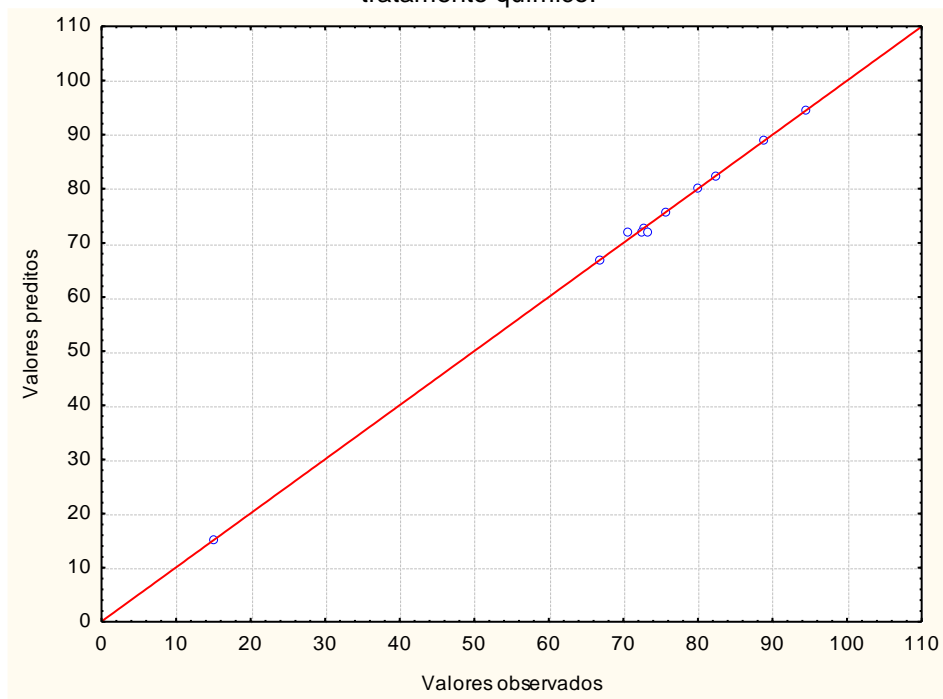
T: temperatura (°C);

t: tempo (minutos);

C: catalisador (g de Na₂CO₃).

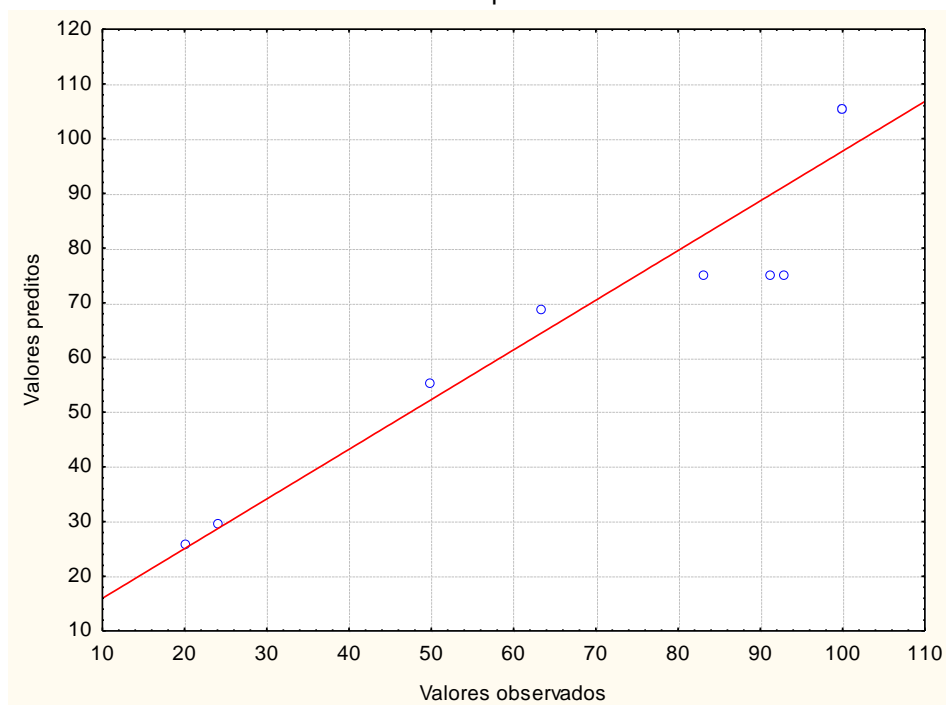
Nas Figuras 10 e 11, cujos gráficos relacionam os valores preditos *versus* observados, a linha vermelha representa o modelo matemático e os pontos são os valores experimentais. Observa-se que os o modelo estatístico previsto ajustou-se aos dados experimentais com um R²=0,99 para o lodo sem tratamento químico e R²=0,91 para o lodo com tratamento químico. Pode-se perceber pela estatística que os pontos ficaram muito próximos da linha, logo, os modelos obtidos descrevem de forma adequada o processo de adsorção.

Figura 10- Gráfico dos valores preditos *versus* observados para a adsorção usando lodo sem tratamento químico.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 11- Gráfico dos valores preditos *versus* observados para a adsorção usando lodo com tratamento químico.



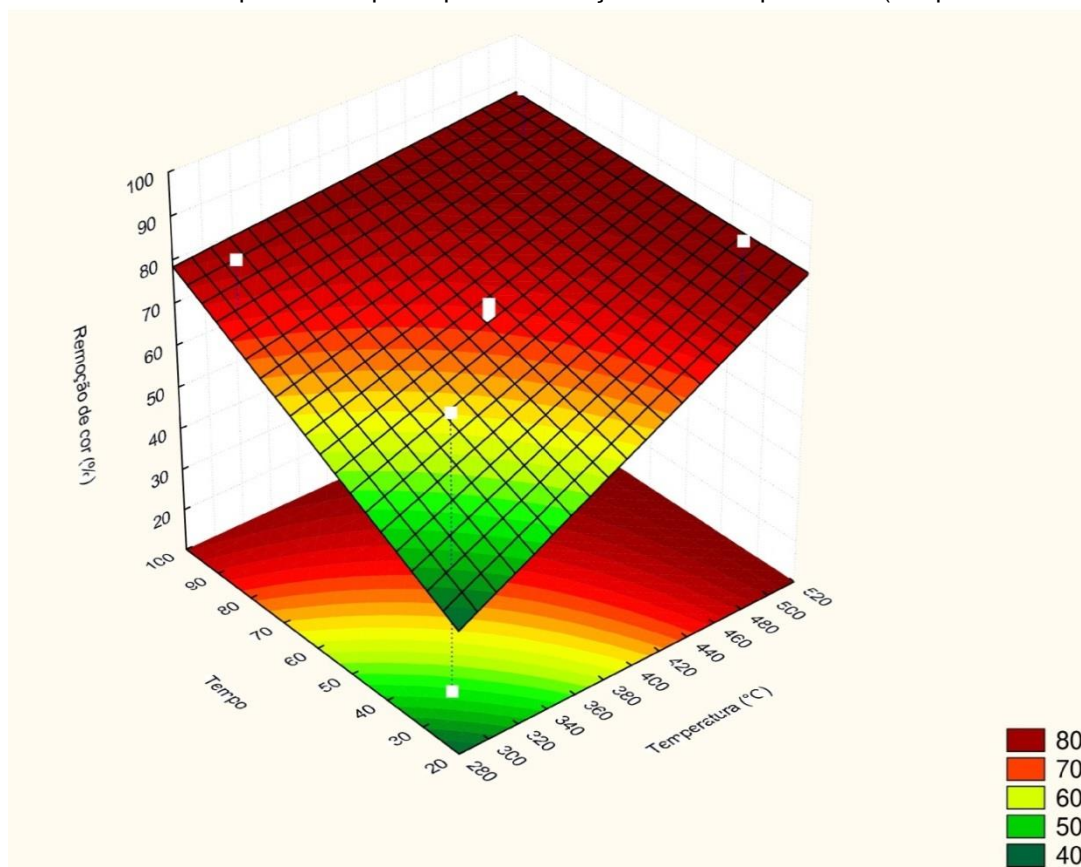
Fonte: Autoria própria (2018).

As superfícies resposta demonstram a interação entre os parâmetros estudados. Na adsorção com o lodo pirolisado todos os parâmetros (temperatura,

tempo e catalisador) foram significativos para a adsorção. Então, foram construídos gráficos de interação entre temperatura x tempo, temperatura x catalisador e tempo x catalisador que estão representados nas Figuras 12, 13 e 14, respectivamente.

Na Figura 12 é mostrado que o aumento na porcentagem de remoção de cor acontece quando há uma temperatura elevada e um tempo de pirólise curto.

Figura 12- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado (temperatura x tempo)

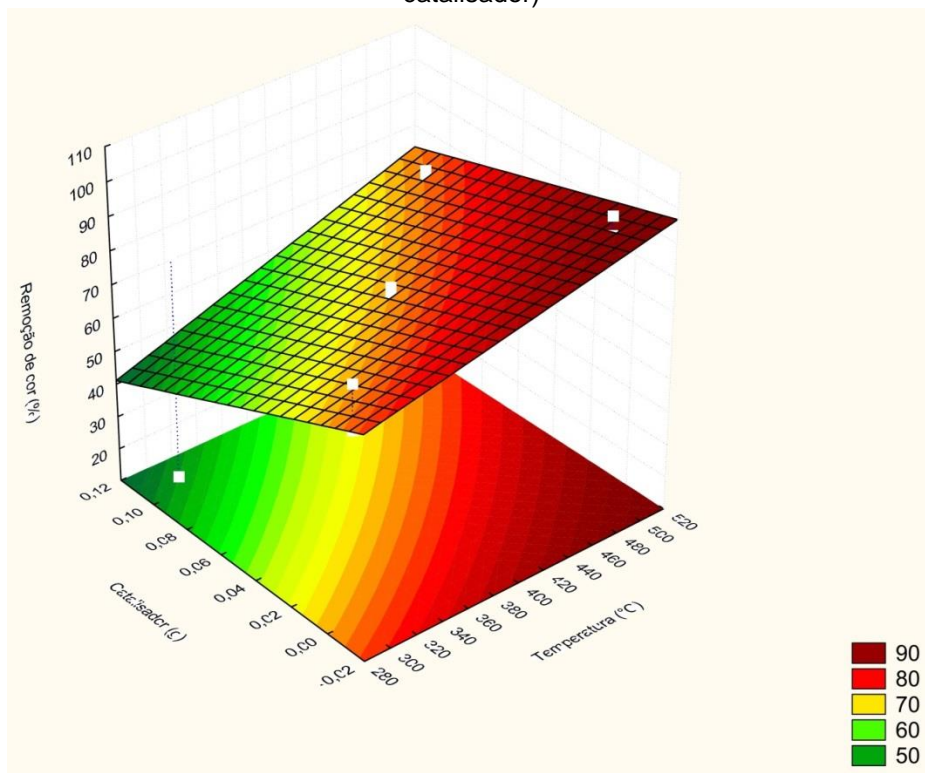


Fonte: Autoria própria (2018).

A Figura 13 relaciona quantidade de catalisador *versus* temperatura de forno, demonstrando que a porcentagem de remoção de cor é elevada quando os adsorventes são submetidos a altas temperaturas de pirólise e baixa ou nenhuma quantidade de catalisador.

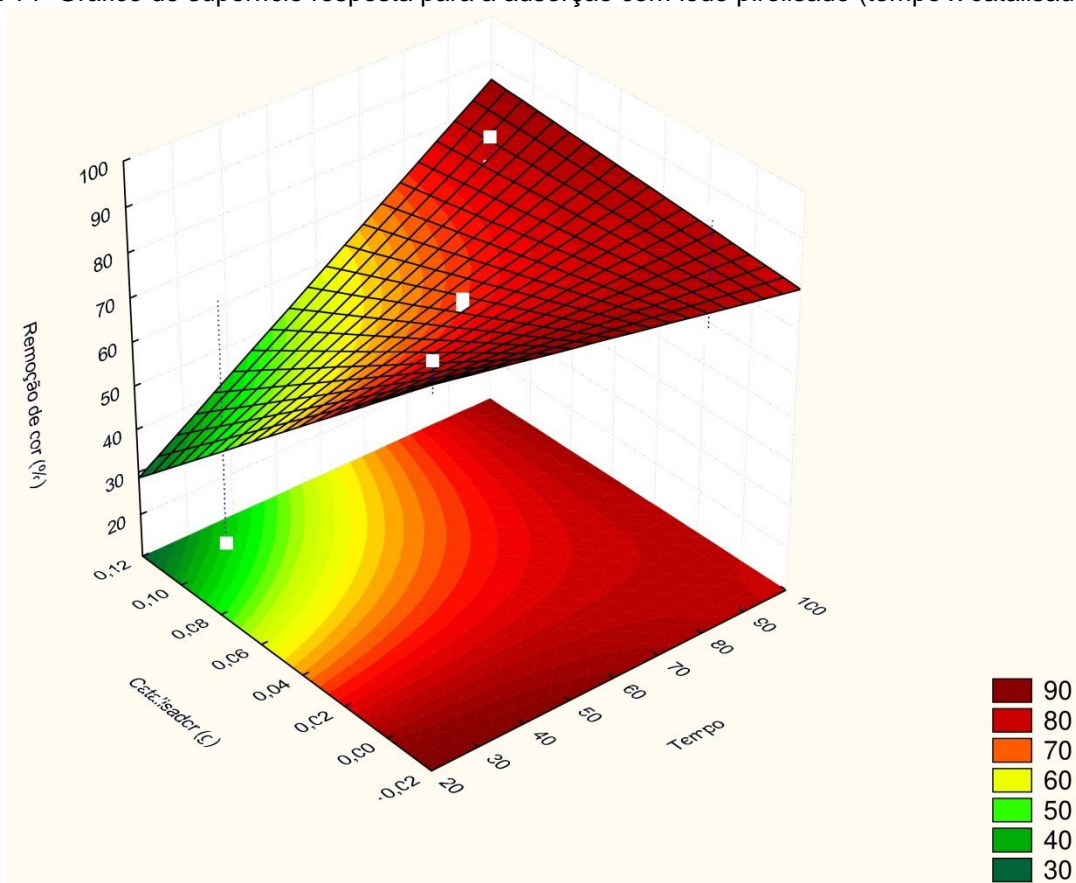
A Figura 14 relaciona a interação do tempo *versus* catalisador na adsorção. Percebe-se que a porcentagem de remoção de cor é influenciada quando se usa menor tempo de forno e sem adição de catalisador.

Figura 13- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado (temperatura x catalisador)



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 14- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado (tempo x catalisador)

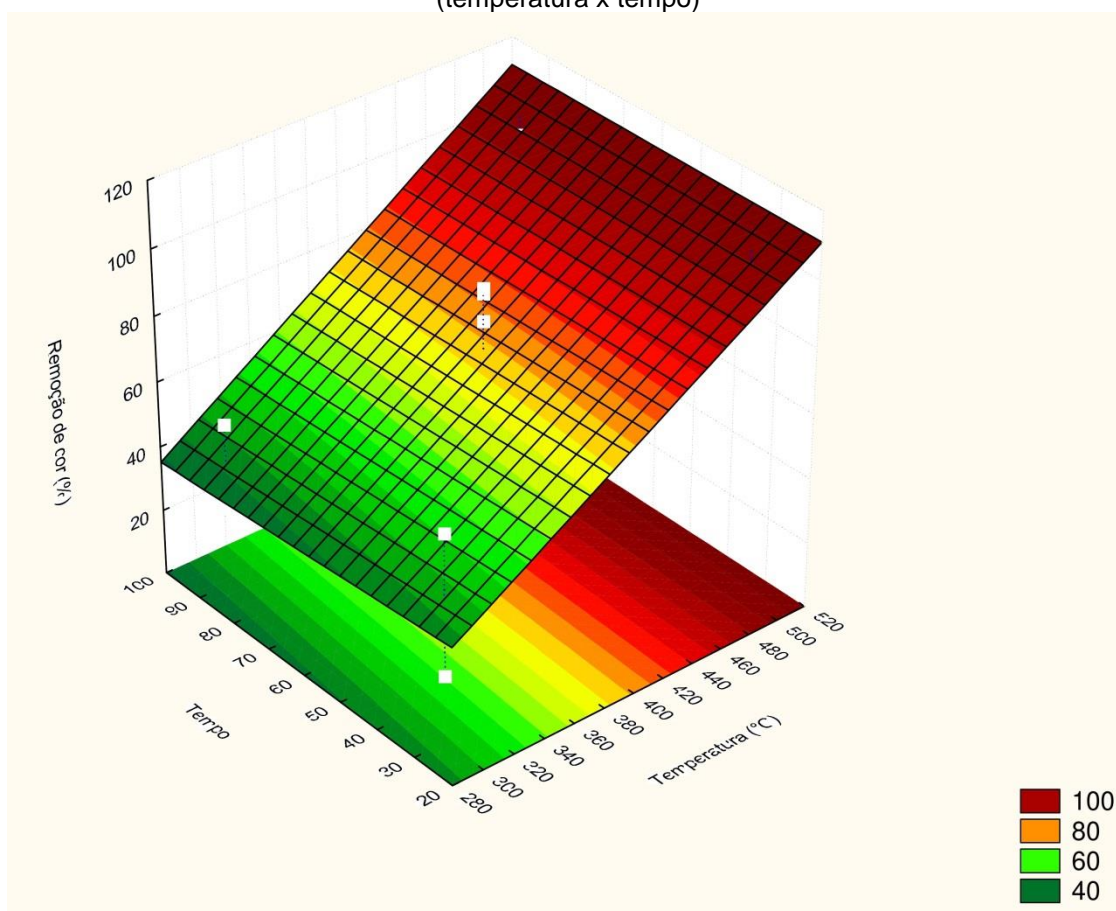


Fonte: Autoria própria (2018).

Na adsorção com o lodo pirolisado e tratado quimicamente, somente o parâmetro temperatura foi significativo, por isso, foram construídos gráficos de superfície resposta apenas para a interação temperatura x tempo e temperatura x catalisador. Estes gráficos estão representados pelas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Na Figura 15 é mostrado que a porcentagem de remoção de cor no efluente têxtil é maior quando se utiliza o adsorvente pirolisado na maior temperatura independente do tempo que ficou no forno.

Figura 15- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado e tratado quimicamente (temperatura x tempo)

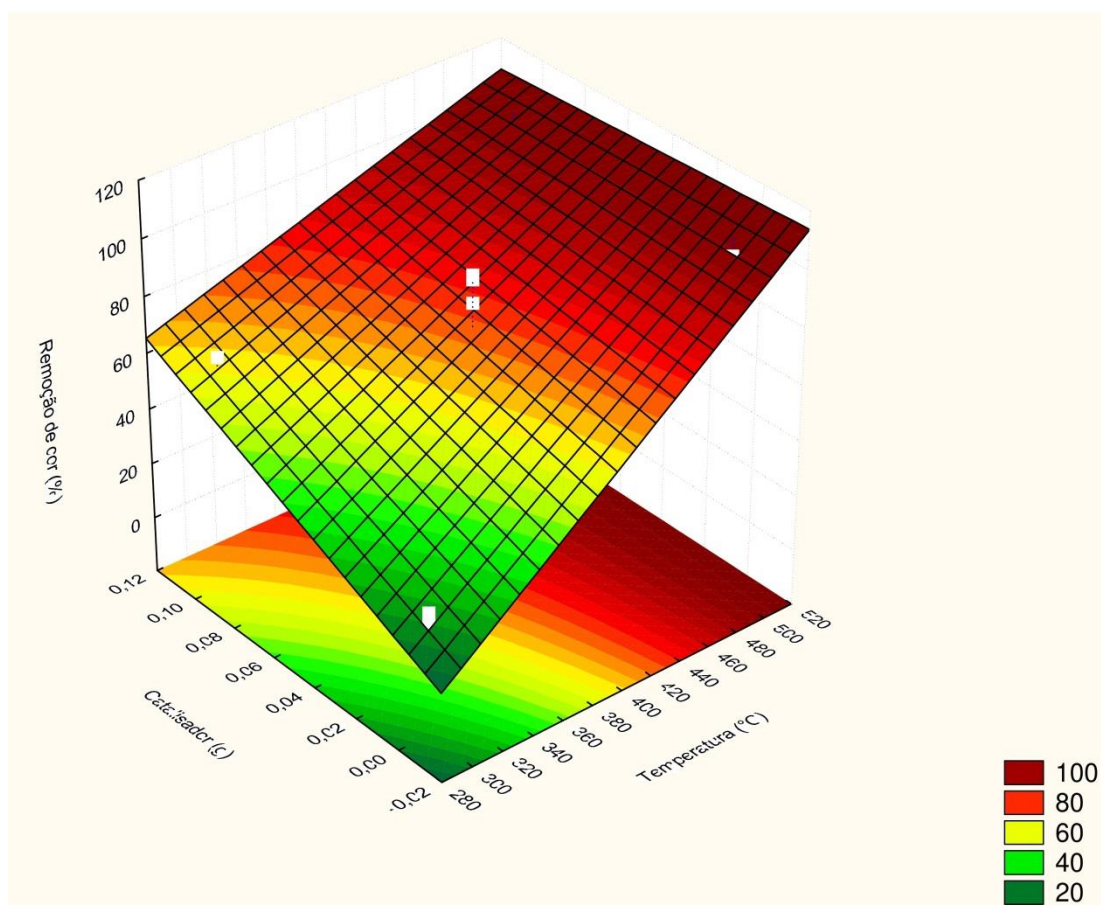


Fonte: Autoria própria (2018).

A Figura 16, que relaciona a interação entre temperatura *versus* catalisador na adsorção, verifica-se que a quantidade de catalisador não influencia no aumento da porcentagem de remoção de cor do efluente e que a mesma só é elevada quando o adsorvente é pirolisado a alta temperatura.

Na adsorção, apenas com o lodo pirolisado percebe-se que a variação de temperatura, tempo e catalisador, aumentam a porcentagem de remoção. Por outro lado, na adsorção com o lodo pirolisado e tratado quimicamente, o aumento da porcentagem de remoção de cor só ocorre quando o adsorvente é pirolisado a altas temperaturas, sendo que o tempo e a quantidade de catalisador não promovem mudanças significativas.

Figura 16- Gráfico de superfície resposta para a adsorção com lodo pirolisado e tratado quimicamente (temperatura x catalisador)



Fonte: Autoria própria (2018).

5.3.2 Cinética de adsorção

Na Tabela 8 são apresentados os dados de variação das unidades de cor e da capacidade de adsorção em função do tempo para a cinética de adsorção com o LP e com o LTQ. O gráfico que mostra o tempo de equilíbrio obtido na cinética de adsorção com o LP e com o LTQ está ilustrado na Figura 17. O tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo em que a remoção da cor verdadeira passou a ser constante para

o experimento com lodo sem tratamento químico foi de 2h, enquanto que para o lodo tratado quimicamente foi de uma hora.

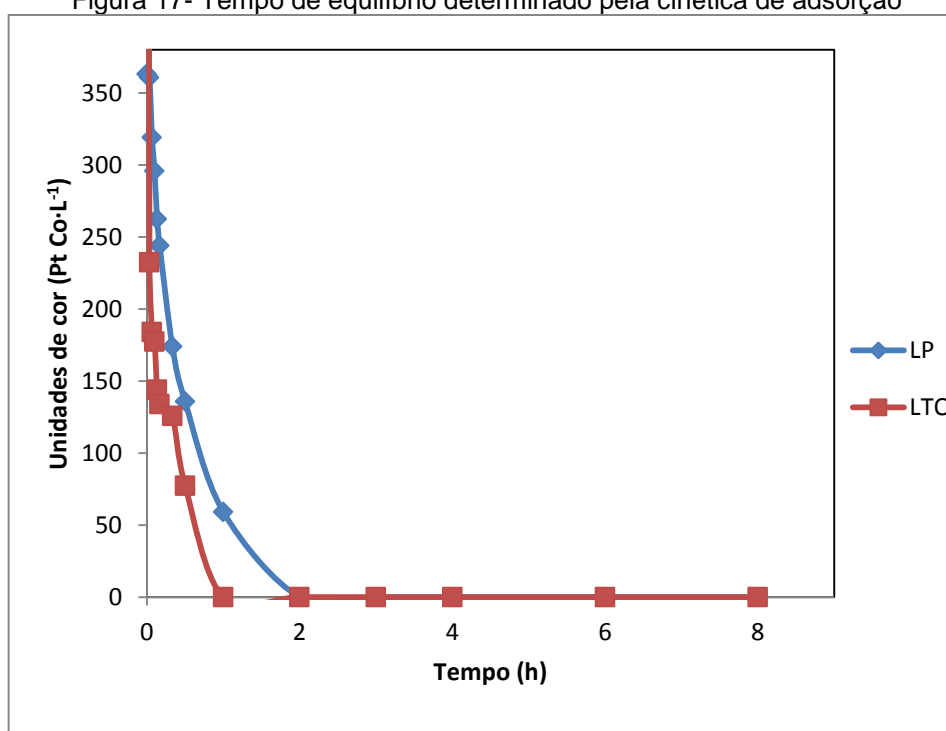
Oliveira (2015) em seu trabalho utilizando lodo de esgoto como adsorvente para a remoção do corante Amarelo Remazol GR em uma concentração de $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obteve como tempo de equilíbrio 24h. Esse tempo pode variar em função do tratamento ao qual o adsorvente é submetido e também devido à concentração do efluente.

Tabela 8- Resultados da cinética de adsorção

Tempo (h)	LP		LTQ	
	UC ($\text{PtCo}\cdot\text{L}^{-1}$)	q_e ($\text{PtCo}\cdot\text{g}^{-1}$)	UC ($\text{PtCo}\cdot\text{L}^{-1}$)	q_e ($\text{PtCo}\cdot\text{g}^{-1}$)
0,00/Efluente	363,33		1322,50	
0,03	360,83	0,13	232,50	54,50
0,07	319,17	2,21	184,17	56,92
0,10	295,83	3,38	177,50	57,25
0,13	262,50	5,04	144,17	58,92
0,17	244,17	5,96	134,17	59,42
0,33	174,17	9,46	125,83	59,83
0,50	135,83	11,38	77,50	62,25
1,00	59,17	15,21	0,00	66,13
2,00	0,00	18,17	0,00	66,13
3,00	0,00	18,17	0,00	66,13
4,00	0,00	18,17	0,00	66,13
6,00	0,00	18,17	0,00	66,13
8,00	0,00	18,17	0,00	66,13

Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 17- Tempo de equilíbrio determinado pela cinética de adsorção



Fonte: Autoria própria (2018).

Os ajustes dos dados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Ajuste dos dados das cinéticas de adsorção

LP		Parâmetros	
1ª ordem	K_1 (min^{-1})	q_e ($\text{PtCo}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
	0,40	9,06	0,69
2ª ordem	K_2 ($\text{g}\cdot\text{PtCo}^{-1}\text{ min}$)	q_e ($\text{PtCo}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
	0,04	21,74	0,76
LTQ		Parâmetros	
1ª ordem	K_1 (min^{-1})	q_e ($\text{PtCo}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
	0,31	5,30	0,56
2ª ordem	K_2 ($\text{g}\cdot\text{PtCo}^{-1}\text{ min}$)	q_e ($\text{PtCo}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
	1,14	66,22	1,00

Fonte: Autoria própria (2018).

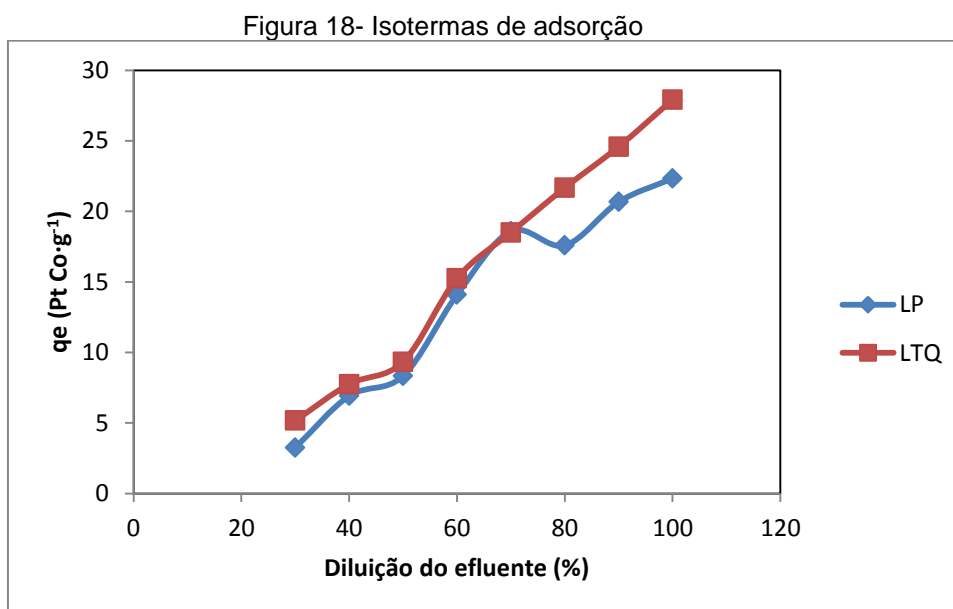
Diante desses resultados, a avaliação para identificação do melhor modelo de ajuste, ocorreu pela comparação entre os valores dos coeficientes de correlação R^2 . Este valor de correlação indica a adequação dos resultados obtidos experimentalmente ao modelo proposto. O modelo que melhor se ajustou foi o de pseudosegunda ordem, tanto para a cinética com lodo apenas pirolisado, quanto para a cinética com o lodo que recebeu tratamento químico.

O valor de capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) experimental no equilíbrio do lodo pirolisado (LP) foi de $18,17 \text{ Pt Co}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que para o lodo com tratamento químico (LTQ) foi de $66,12 \text{ Pt Co}\cdot\text{g}^{-1}$. Em comparação com o q_e ajustado do modelo de pseudosegunda ordem os dados ficam muito próximos a $21,74 \text{ Pt Co}\cdot\text{g}^{-1}$ e $66,22 \text{ Pt Co}\cdot\text{g}^{-1}$ para o LP e LTQ, respectivamente. A comparação entre o valor de q_e experimental e ajustado juntamente com a comparação entre os coeficientes de correlação mostram que o modelo pseudosegunda ordem foi de fato o que teve o melhor ajuste dos dados na cinética de adsorção.

O modelo cinético de pseudosegunda ordem também foi o que melhor se ajustou no trabalho feito por Almeida (2015), que realizou a remoção do corante reativo B2R utilizando bagaço de cana-de-açúcar e no trabalho de Pereira e Giacomoni (2015) onde utilizaram lodo de esgoto para remoção de corante de efluente têxtil.

5.3.3 Isotermas de adsorção

Com o tempo de equilíbrio determinado nas cinéticas, na Figura 18 são mostradas as isotermas de adsorção com o LP e com o LTQ.



Fonte: Autoria própria (2018).

Os ajustes dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10- Ajuste dos dados das isotermas de adsorção

Lodo s/ tratamento químico		Parâmetros	
Langmuir	q_m (PtCo·g ⁻¹)	K_L (L·PtCo ⁻¹)	R^2
	-14,97	-0,0042	0,80
Freundlich	N	K_f (L·g ⁻¹)	R^2
	1,52	20,10	0,85
Lodo c/ tratamento químico		Parâmetros	
Langmuir	q_m (PtCo·g ⁻¹)	K_L (L·PtCo ⁻¹)	R^2
	-30,77	-0,0075	0,99
Freundlich	N	K_f (L·g ⁻¹)	R^2
	0,74	0,09	0,98

Fonte: Autoria própria (2018).

Da mesma forma que as cinéticas de adsorção, a avaliação para identificação do melhor modelo de ajuste das isotermas, ocorreu pela comparação entre os valores dos coeficientes de correlação R^2 . Com isso, o modelo que melhor se ajustou para a adsorção com o LP foi o de Freundlich, enquanto que para a

adsorção com o LTQ foi o de Langmuir, porém os valores das constantes q_m e K_L foram negativos, o que não tem significado físico adequado. Portanto, o equilíbrio de adsorção do LTQ pode ser representado pela isoterma de Freundlich com um coeficiente de correlação de 0,98.

Geralmente, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n , mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). O valor de n para o LP indica uma adsorção favorável, já que ficou entre 1 e 10, diferentemente do valor de n para o LTQ, cujo valor de n não indica uma adsorção favorável. Porém é necessário ressaltar que se a adsorção realizada a partir de um efluente real é mais complexa devido a competição de vários compostos presentes no efluente pelos sítios ativos do adsorvente. Os modelos clássicos de isotermas de adsorção foram elaborados para representar o equilíbrio de adsorção de um componente da mistura, o que pode justificar a obtenção do valor de n não indicar uma adsorção favorável.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO PARA REÚSO

As análises de caracterização do efluente (Tabela 11), que foi tratado pelo processo de adsorção, foram realizadas somente para os experimentos que tiveram melhor remoção de cor (um para a adsorção com o LP e outro para a adsorção com lodo LTQ).

Tabela 11- Caracterização do efluente após o tratamento pela adsorção com LP (500°C, 90 min, sem catalisador) e com LTQ (500°C, 30 min e sem catalisador)

	Cor (Pt Co·L ⁻¹)	Dureza (C _a CO ₃) (mg·L ⁻¹)	Ferro (mg·L ⁻¹)	Manganês (mg·L ⁻¹)	pH	SDT (mg·L ⁻¹)	Sólidos Suspensos (mg·L ⁻¹)
LP	107,50	696,33	0,93	1,10	6,38	15,00	593,00
LTQ	0	295,41	1,36	0,45	5,94	<5,40	488,00

Fonte: Autoria própria (2018).

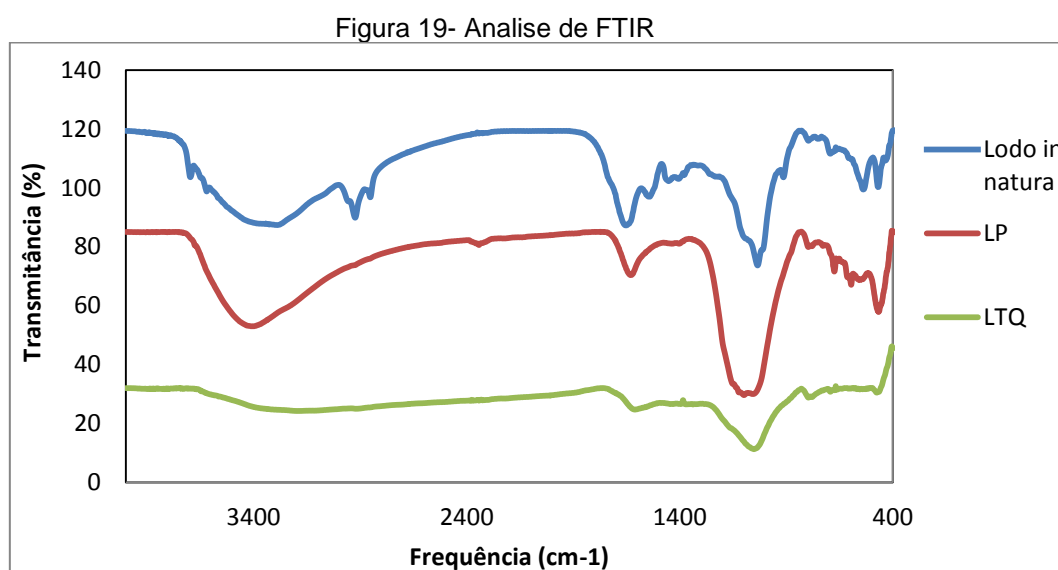
O tratamento do efluente pelo processo de adsorção não o deixa com características desejáveis para o reúso da água na indústria têxtil, já que não cumpre a maioria dos requisitos (conforme comparação com a Tabela 1 do item 3.9). Entretanto, como o objetivo principal do presente trabalho é somente a remoção de cor do efluente, este quesito é cumprido quando a adsorção ocorre com o lodo tratado quimicamente.

A adsorção com o lodo tratado quimicamente remove toda a cor presente no efluente, logo, este tratamento pode ser utilizado nas indústrias têxteis em conjunto com outro tratamento para que os demais critérios como dureza, concentração de ferro, concentração de manganês, pH, sólidos dissolvidos totais e suspensos também estejam dentro dos parâmetros requeridos.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO E MATERIAIS ADSORVENTES

5.5.1 Análise de FTIR

A análise de FTIR, que permite identificar os grupos funcionais presentes na superfície do lodo é apresentada na Figura 19. As posições das bandas nos espectros do infravermelho são apresentadas em frequências de comprimento de onda (cm^{-1}) e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância. O comprimento de onda avaliado foi entre 4000 a 400 cm^{-1} .



A identificação dos grupos funcionais foi baseada na tabela Analytical chemistry- Infrared spectroscopy (2015) e no trabalho de Lopes e Fascio (2004). As principais bandas encontradas e seus respectivos grupamentos contidos na superfície do lodo de esgoto pela análise de FTIR estão apresentados na Tabela 12.

Nota-se pela Tabela 12, que ao passar pelo tratamento térmico houve uma redução na quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do lodo, onde

os grupos funcionais dos alcanos, CH, aldeído, cetona, carbonila, C=O, C=C, cloreto e brometo de aquila foram eliminados.

Entretanto, a eliminação da maioria dos grupos aconteceu quando o lodo de esgoto foi tratado quimicamente, pois, além dos grupos eliminados pela pirólise, houve a eliminação dos grupos OH, amida, éster, alcenos, fenóis e aminas no tratamento químico. Esta redução acentuada de grupos funcionais pode ser consequência da liberação da matéria orgânica durante o processo de pirólise e pelo tratamento com uma solução muito ácida (SONAI, 2012).

Tabela 12– Bandas de frequência e seus grupos funcionais

Lodo <i>in natura</i>		LP		LTQ	
Frequência (cm. ⁻¹)	Grupo funcional	Frequência (cm. ⁻¹)	Grupo funcional	Frequência (cm. ⁻¹)	Grupo funcional
2900-2950	Ácidos carboxílicos, O-H, alcanos e C-H	3350-3450	O-H, álcoois, fenóis, amina e amida	1000-1100	Aminas alifáticas, ésteres, éter, álcoois e ácido carboxílico
2850	Ácidos carboxílicos, O-H, alcanos e C-H	1600-1650	Alcenos		
1600-1700	Aldeído, cetona, amida, éster, ácido, carbonila, C=O, alceno e C=C	1000-1150	Aminas alifáticas, ésteres, éter, álcoois e ácido carboxílico		
1000-1050	Aminas alifáticas, ésteres, éter, álcoois e ácido carboxílico				
910	Ácido carboxílico, O-H e alceno				
540	Cloreto e brometo de aquila				

Fonte: Autoria própria (2018).

5.5.2 Fisissorção de N₂

Com relação às análises de fisissorção de N₂, os resultados para área superficial, volume do poro, diâmetro médio do poro e distribuição do tamanho de poros, estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Resultados da análise de fisissorção de N₂

	Lodo <i>in natura</i>	Lodo pirolisado	Lodo pirolisado e tratado quimicamente
Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	4,284	34,109	26,157
Volume do poro (cm ³ ·g ⁻¹)	0,015	0,106	0,073
Diâmetro médio do poro (Å)	149,08	121,54	105,00
Distribuição do tamanho de poros (Å)	31,46-1026,95	31,41-836,35	31,25-838,25

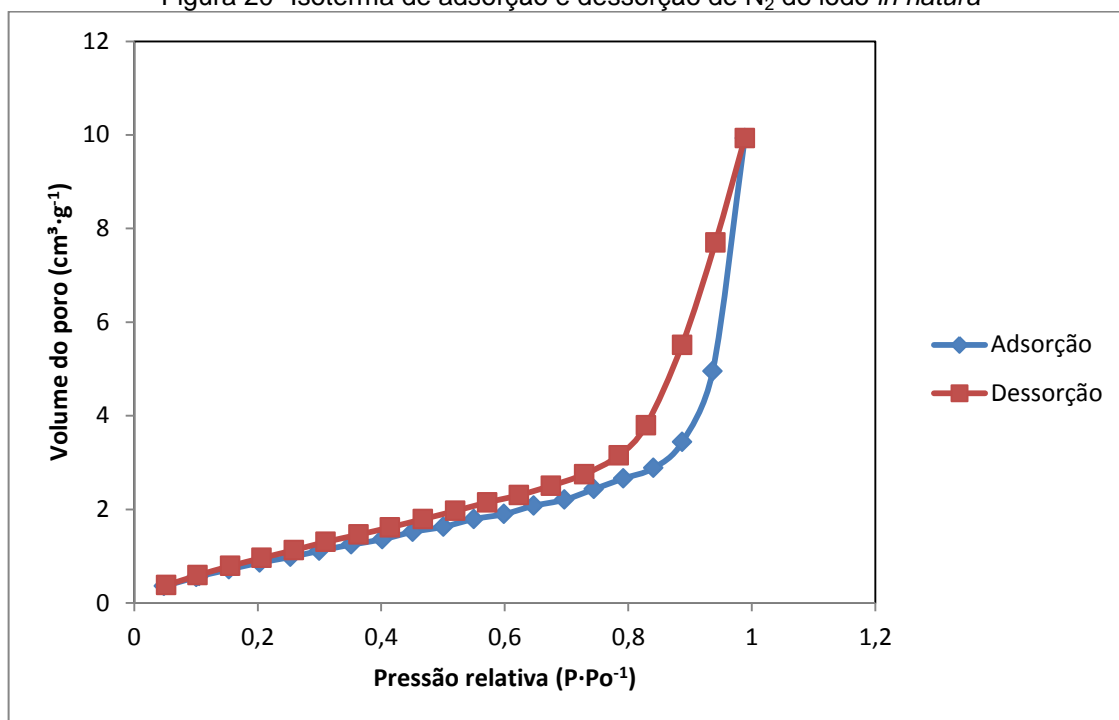
Fonte: Autoria própria (2018).

Santos et al. (2015) de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), classifica os poros em microporos (Diâmetro < 2nm), mesoporos (2nm < Diâmetro < 50 nm) e macroporos (Diâmetro >50 nm). Considerando que 1nm equivale a 10 Å, tem-se microporos (Diâmetro < 20 Å), mesoporos (20 Å < Diâmetro < 500 Å) e macroporos (Diâmetro > 500 Å). Considerando esta classificação, os adsorventes obtidos e o lodo *in natura* podem ser classificados como materiais mesoporosos e macroporosos.

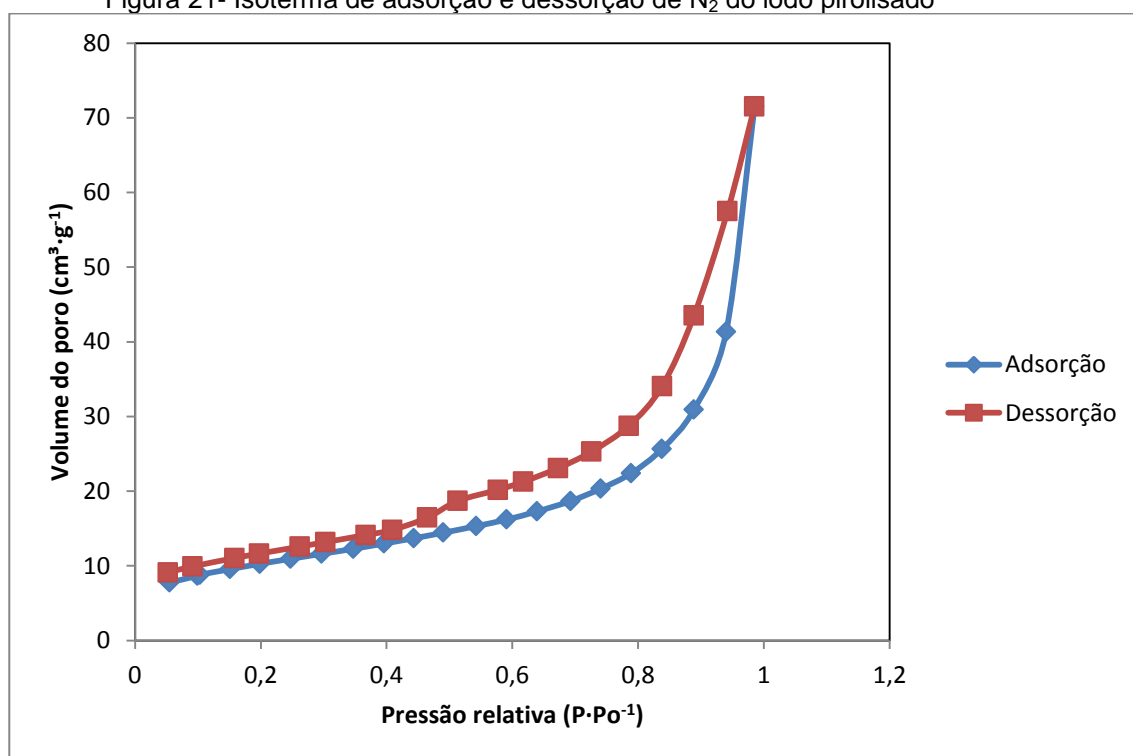
Os valores encontrados para área superficial e volume de poros para o lodo de esgoto ainda são pequenos quando comparados com alguns adsorventes encontrados na literatura. Vasques (2008) encontrou para o lodo da estação de tratamento de uma indústria têxtil tratado termicamente e quimicamente, 137,61 m²·g⁻¹ de área superficial e volume dos poros igual a 0,276 cm³·g⁻¹. Quando comparado ao carvão ativado, a diferença se torna ainda maior. Souza (2012) encontrou para o carvão ativado uma área superficial de 775,29 m²·g⁻¹ e volume dos poros igual a 0,40 cm³·g⁻¹.

O processo de pirólise foi benéfico para aumentar a área superficial e o volume dos poros, eliminando os materiais voláteis. Enquanto que quando o lodo passou pelo tratamento químico, esta superfície foi carregada com íons H⁺ e por isso a área superficial e o volume de poros tiveram uma redução.

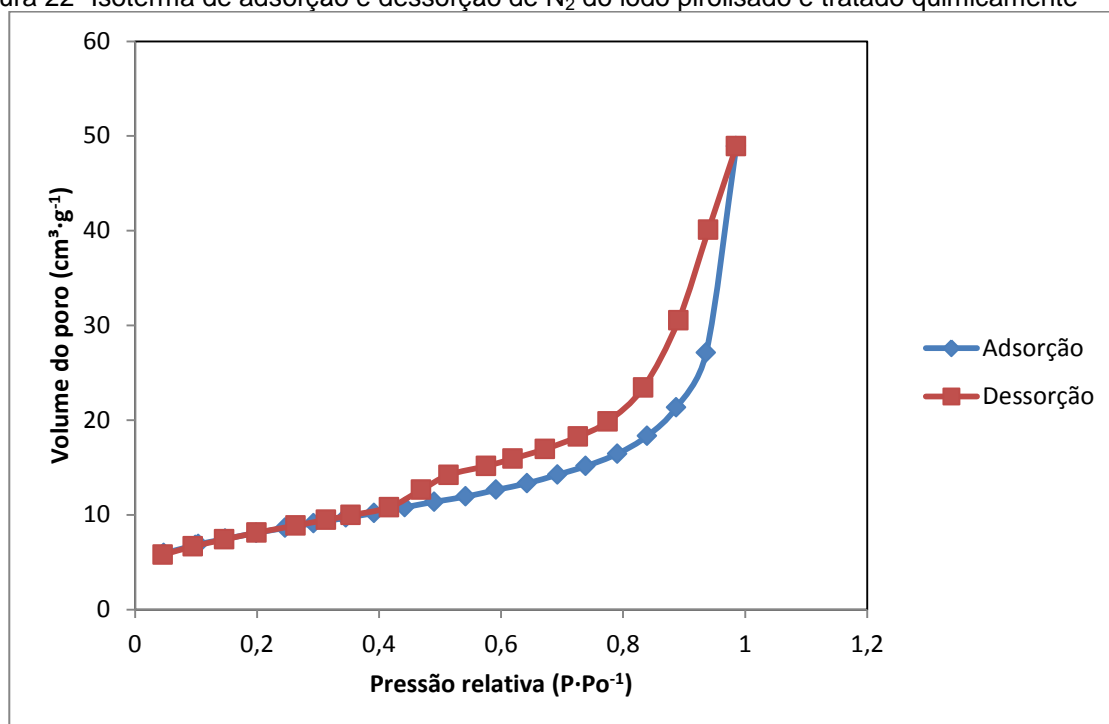
Nas Figuras 20, 21 e 22, são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o lodo *in natura*, lodo pirolisado (500°C, 90 min, sem catalisador) e lodo pirolisado e tratado quimicamente (500°C, 30 min, sem catalisador) respectivamente.

Figura 20- Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ do lodo *in natura*

Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 21- Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ do lodo pirolisado

Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 22- Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ do lodo pirolisado e tratado quimicamente

Fonte: Autoria própria (2018).

Ao observar as isotermas de adsorção e dessorção de N₂, pode-se classificá-las em isotermas do tipo III, que representam sólidos com grande faixa de tamanho de poros, conforme mostrado anteriormente na Figura 2. Esta afirmação também pode ser observada na Tabela 13, cujos dados indicam que os adsorventes podem ser mesoporosos e macroporosos.

5.5.3 Ponto de carga zero

Os valores de pH_s aferidos na análise do ponto de carga zero são apresentados na Tabela 14.

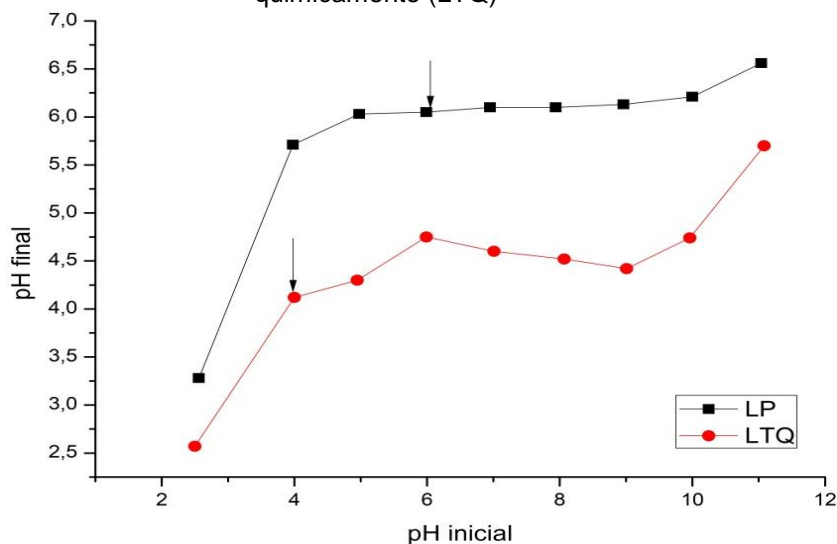
Tabela 14- Valores de pH antes e após a agitação

pH ideal	Lodo sem tratamento químico		Lodo com tratamento químico	
	pH inicial lido	PH final	pH inicial lido	PH final
2,5	2,56	3,28	2,50	2,57
4,00	3,98	5,71	4,00	4,12
5,00	4,98	6,03	4,95	4,30
6,00	5,99	6,05	5,99	4,75
7,00	6,95	6,10	7,01	4,60
8,00	7,94	6,10	8,07	4,52
9,00	8,96	6,13	9,01	4,42
10,00	10,00	6,21	9,96	4,74
11,00	11,04	6,56	11,08	5,70

Fonte: Autoria própria (2018).

O ponto de carga zero (Figura 23) para o lodo pirolisado foi de pH 6,0 e para o lodo tratado quimicamente foi pH 4,0. Pode-se dizer que os dois adsorventes obtidos possuem caráter ácido, principalmente o tratado com ácido sulfúrico que foi expressivamente influenciado por este tratamento.

Figura 23- Ponto de carga zero para o lodo pirolisado (LP) e para o lodo pirolisado e tratado quimicamente (LTQ)



Fonte: Autoria própria (2018).

A adsorção pode ser prejudicada ou favorecida dependendo do pH do efluente. Se o pH do efluente for menor que o pH_{PCZ} a adsorção é diminuída, pois haverá concorrência entre os íons positivos, H^+ e os cátions metálicos (M^+). Entretanto, se o pH do efluente for neutro ou levemente alcalino (pH igual ou maior que o pH_{PCZ}) a adsorção é favorecida, pois haverá atração eletrostática entre a superfície do material, carregada negativamente, e os cátions metálicos positivos (FARIA, 2015).

Tendo em vista que o ponto de carga zero dos dois adsorventes analisados (LP e LTQ) foi menor que o pH do efluente usado na adsorção ($pH=7,7$), pode-se dizer que a adsorção foi favorecida devido a atração eletrostática entre a superfície do material, carregada negativamente, e os cátions metálicos positivos.

5.5.4 Análise imediata

Na Tabela 15 são apresentados os resultados de matéria volátil, cinzas e carbono fixo, todos em base seca (b.s.), além dos resultados de umidade das

amostras de lodo. A análise imediata é uma análise centesimal, logo, a soma dos teores referidos deve resultar em 100%. A análise imediata foi realizada no lodo sem tratamento, na granulometria de 0,500 mm (A), no lodo pirolisado a 500°C por 90 min e sem catalisador, antes (B) e após a adsorção (C) e também no lodo pirolisado a 500°C por 30 min, sem catalisador e ainda tratado quimicamente, antes (D) e após a adsorção (E). A escolha da análise imediata e de outras análises nestes lodos justifica-se por serem adsorventes cuja adsorção teve maior porcentagem de remoção de cor.

Tabela 15- Resultados da análise imediata

	A	B	C	D	E
Matéria volátil (% , b.s.)	49,5	15,3	16,1	17,1	17,6
Cinzas (% , b.s.)	43,1	76,6	79,3	67,8	66,2
Carbono fixo (% , b.s.)	7,4	8,1	4,6	15,1	16,2
Total	100	100	100	100	100
Umidade (%)	4,3	1,0	0,1	2,0	0,1

Fonte: Autoria própria (2018).

O percentual de umidade das amostras varia conforme a condição a que o material foi submetido anteriormente à análise imediata. Percebe-se que o valor de umidade no lodo sem nenhum tratamento (*in natura*) é maior, pois, a única forma de secagem que o material passou foi logo após a coleta, em estufa, enquanto que para os outros casos, o lodo passou pelo tratamento térmico em forno mufla, reduzindo o percentual de umidade.

Considerando que é a queima de carbono que libera energia (reação de combustão exotérmica) e que os lodos apresentaram baixos teores de carbono fixo, pode-se dizer que os adsorventes possuem um baixo poder combustível (ou poder calorífico). Pode-se dizer ainda que o lodo que recebeu o tratamento químico teve seu percentual de carbono fixo mais elevado.

A porcentagem de cinzas, que expressa a quantidade de matéria inorgânica presente nas amostras, aumenta para os casos em que o material passou pela pirólise (B, C, D e E), enquanto que a porcentagem de matéria volátil diminui. Essa variação em comparação com o lodo *in natura* mostra que a pirólise em forno mufla influencia na quantidade de cinzas e matéria volátil, já que grande parte do material volátil é devolatilizado durante a pirólise.

Mânica (2015) analisou o potencial energético do lodo da lavagem de veículos, do lodo da estação de tratamento de esgoto doméstico e do lodo da

indústria de reciclagem de papel. Para o lodo da estação de tratamento de esgoto doméstico, o autor encontrou valores de umidade de 86,70%, matéria volátil 62,11%, cinzas 28,76% e 9,13% de carbono fixo. Com exceção do percentual de umidade, que varia conforme temperatura e tempo de secagem que o material foi submetido, os demais resultados em comparação com o presente trabalho mostram uma boa aproximação entre os valores, não variando mais do que 15%.

Pereira e Giacomoni (2015), por sua vez, realizaram a caracterização do adsorvente de lodo de esgoto doméstico pirolizado a 500°C e ainda com tratamento químico com ácido sulfúrico a 0,2mol·L⁻¹. Foram encontrados valores de umidade de 0,21%, matéria volátil de 20,46%, cinzas de 78,93% e 0,61% de carbono fixo. Comparando estes valores com o adsorvente do presente trabalho descrito pela letra D, cujas características de pirólise e tratamento químico se assemelham, nota-se que os valores são ligeiramente próximos indicando um alto teor de cinzas, pouca quantidade de material volátil (visto que parte foi devolatilizada durante a pirólise) e um baixo teor de carbono fixo.

Por fim, é interessante notar que parte da matéria volátil do lodo não foi removida durante o tratamento térmico de pirólise, já que o percentual original deveria ser de 49,5%. Este resultado pode ser uma justificativa aos valores encontrados para a área superficial, os quais não foram tão elevados. Caso a pirólise fosse feita até sua completude, a área superficial e o volume de poros devido à liberação dos voláteis poderia ser maior.

Ainda, é interessante notar a grande parcela referente às cinzas no lodo estudado. As cinzas podem influenciar fortemente o processo de pirólise também, uma vez que metais presentes podem contribuir catalisando a reação.

6 CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas com o estudo da remoção de cor por meio da adsorção, utilizando o lodo de esgoto como adsorvente, são apresentadas a seguir:

- A análise imediata mostrou que o poder combustível do lodo de esgoto é baixo e que a quantidade de cinzas e matéria volátil é influenciada principalmente pela pirólise.
- O tratamento químico no material adsorvente influenciou na determinação do ponto de carga zero, entretanto mesmo com a referida diferença, ambos os adsorventes ainda podem ser classificados como de caráter ácido.
- As análises de fisissorção de N₂ serviram para evidenciar a capacidade do aumento da área superficial e volume de poros por meio do processo de pirólise.
- A análise de FTIR mostrou que a superfície do lodo *in natura* possui uma elevada quantidade de grupos funcionais, e que a presença dos mesmos foi reduzida pela pirólise e principalmente pelo tratamento químico.
- As análises prévias de caracterização do efluente bruto em comparação com algumas legislações mostraram que o efluente têxtil precisa de um tratamento antes de ser descartado em um corpo hídrico;
- A adsorção com lodo de esgoto pirolisado chegou a 94,39% da remoção de cor, entretanto a remoção completa da cor do efluente deu-se a partir da adsorção com o lodo pirolisado a 500°C, por 30 min, sem catalisador e ainda tratado quimicamente.
- O modelo cinético pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para determinação do tempo de equilíbrio, enquanto que o modelo isotérmico de Freundlich foi o que melhor se ajustou para a adsorção nos materiais adsorventes obtidos.
- O tratamento do efluente por meio da adsorção, não foi suficiente para deixá-lo com características ideais de reuso da água na indústria têxtil, entretanto como o objetivo do trabalho é a remoção de cor, este critério foi cumprido com sucesso quando utilizado lodo com tratamento químico como adsorvente.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em latossolos. **Scientia Agrícola**, Campinas, v. 58, n. 3, set. 2001.
- ALEXANDRE, G. P; VIEIRA, G. E. G. Tratamento, caracterização e obtenção de bio-óleo combustível a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico- uma revisão. **Revista Liberelato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 23, p. 01- 104, jan/jun. 2014.
- ALEXANDRE, G. P. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 122 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia)- Campus Universitário de Palmas, Universidade Federal do Tocantins, 2013.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.
- ALMEIDA, L. N. B. **Remoção do corante amarelo reativo B2R utilizando bagaço de cana de açúcar**. 2015. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)- Coordenação de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.
- ALMEIDA, M. N. F. **Adsorventes a partir do lodo de esgoto para remoção de compostos lipofílicos presentes na madeira**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal)- Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- Analytical chemistry- Infrared spectroscopy**. 2015. Tabela.
- ANDRADE, F. **Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico**. 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23nd. Washington, DC: American Public Health Association. v.1, 2017
- ARAUJO, R. R. L. **Modelagem do processo de bioadsorção de chumbo utilizando a macrófita aquática *Eichhornia crassipes***. 2011. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2011.
- AZIZ, H. A. et al. Removal of high-strength colour from semi-aerobic stabilized landfill leachate via adsorption on limestone and activated carbon mixture. **Research Journal of Chemical Sciences**, v.1, n.6, ago. 2011.

BARBOSA, G. M. C.; FILHO, J. T. Uso agrícola do lodo de esgoto: influência nas propriedades químicas e físicas do solo, produtividade e recuperação de áreas degradadas. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 27, n. 4, out. 2006.

BATISTELLA, L. et al. Comportamento térmico de lodos de esgoto sanitário em atmosfera inerte e oxidante. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis. **Temático...** Florianópolis, UFSC, 2014.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. 1. ed. Jaguariúna: Embrapa meio ambiente, 2006.

BORBA, C. E. et al. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engevista**, Jardim La Salle, v. 14, n. 2, ago. 2012.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Ministério do Meio Ambiente**, Conselho Nacional de Meio Ambiente. 17 mar. 2005.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Ministério do Meio Ambiente**, Conselho Nacional de Meio Ambiente. 13 mai. 2011.

CASTRO, A. L. F. G.; SILVA, O. R.; SCALIZE, P. S. Cenário da disposição do lodo de esgoto: uma revisão das publicações ocorridas no Brasil de 2004 a 2014. **Multi-science journal**. Goiás, v. 1, n. 2, p. 66- 77, abr. 2015

CEN/TS 14774-1. **European Committee for Standardization**. Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture. Ago. 2004.

CEN/TS 15148. **European Committee for Standardization**. Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter. Dez. 2005.

CEN/TS 14775. **European Committee for Standardization**. Solid biofuels - Method for the determination of ash content. Ago. 2004.

CIRRA – Centro Internacional de Referência em Reúso de Água; FCTH – Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica. **Conservação e Reúso de água – Manual de Orientações para o Setor Industrial**. v. 1. São Paulo: FIESP e CIESP, 2004.

COSTA, E. C. **Secagem industrial**. São Paulo: Blucher, 2007.

DALLAGO, R. C.; SMANIOTTO, A. Resíduos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, Lavras, v. 28, n. 3, fev. 2005.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o- carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, Itajaí, v. 34, n. 5, mar. 2011.

DOTTO, G. L. **Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *spirulina platensis***. 2012. 144 f. Tese (Doutorado em engenharia e Ciência de

Alimentos)- Escola de química e alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, 2012.

FARIA, L. A. S. **Síntese, caracterização e estudo do processo de adsorção de filmes de nanocompósitos de PVDT/argila**. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)- Pós-graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, 2015.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. Minas Gerais: 2014. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf> Acesso em: 11 abr. 2018.

FELDER, R. M. **Princípios elementares dos processos químicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

GODOY, L. C. de. A logística na destinação do lodo de esgoto. **Revista científica on-line**, Guaratinguetá, v. 2, n. 1, nov. 2013.

HIMMELBLAU, D. M. **Engenharia química: princípios e cálculos**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

HONORATO, A. C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 19, n. 7, 2015.

JUNIOR, E. B. et al. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 31, n. 2, 2009.

KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa**. 2009. 105f. Dissertação (Mestrado Em engenharia Química)- Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, Campinas, v. 25, n. 1, 2002.

LICHTIG et al. Descarte de resíduos de laboratório contendo metais pesados (Hg, Pb, Cd) por adsorção em hidróxido de ferro (III). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 63, n. 1, 2004

LOPES, W. A; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, Salvador, v. 27, n. 4, 2004.

LUNARDI, L. M. et al. Remoção de cor de solução aquosa por adsorção utilizando pó de serragem pinus sp. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis. **Temático...** Florianópolis, UTFPR, 2014.

MÂNICA, A. N. **Determinação do poder calorífico do lodo de esgoto doméstico e industrial a partir da análise imediata**. 2015. 15 f. Trabalho de conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal da Fronteira Sul, 2015.

MARTINS, S. C. **Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa**. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2005.

METCALF, E. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

METCALF, E. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4 ed. Nova York: MC Graw Hill, 2003.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Manual de gerenciamento de resíduos de serviços de saúde**. Brasília: Anvisa, 2006.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: Produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Programa de pós- graduação em Engenharia Mecânica e de materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

MÓDENES, A. N. et al. Utilização da macrófita *Egeria densa* na biossorção do corante reativo 5G. **Engevista**, p. 160- 166, v. 13, n. 3, dez. 2011.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: UFC, 2014.

OLIVEIRA, L. M. **Purificação da Cefamicina C por processo de adsorção em coluna de leito fixo**. 2013. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreiras reativas**. 2011. 251 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

PARANÁ. Resolução nº 70, de 11 de agosto de 2009. **Plenário**, Conselho Estadual de Meio Ambiente. 11 ago. 2009.

PEDROZA, M. M. et al. Produção e tratamento de lodo de esgoto- uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 11, n. 16, dez. 2010.

PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, Ano 29, 2013.

PEREIRA, I. C.; GIACOMONI. M. **Produção de adsorvente de baixo custo a partir de lodo de esgoto para remoção de corante de efluente têxtil**. 2015. 73 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental)- Diretoria de Graduação e Educação Profissional, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluente da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais da PUC- Rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

RAMOS, J. P. et al. Potencial de adsorção de resíduo proveniente do processo de obtenção do silício metálico. **Revista Virtual de Química**, Tucuruí, v. 9, n. 2, mar/abr. 2017.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

SABESP. Norma técnica interna, NTS 013. **Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo**, São Paulo, jun. 1999.

SANTANA, M. F. S. et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 14, n. 3, jul. 2012.

SANTOS, A. V. et al. O incrível mundo dos materiais porosos- características, propriedades e aplicações. **Química e Sociedade**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 4-11, 2015.

SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxtil**. 2012. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa da Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

SOUZA, F.B. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos por adsorção, biossorção e sistemas emulsionados**. 2012. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Programa da Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

STRÖHER, A. P. et al. Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. **E-xacta**, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 27-37, 2012.

TAFFAREL, S. R. **Mecanismos e parâmetros de adsorção de íons Mn^{2+} e dodecil benzeno sulfonato em zeólitas naturais modificadas**. 2010. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia)- Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

VASQUES, A. R. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. 2012. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

VASQUES, A. R. et al. Adosorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng Sanit Ambient**, Florianópolis, v. 16, n. 3, jul/set. 2011.

VASQUES, E. C. **Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)- Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2010.

VIANA, M. M. **Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso**. 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2013.

VIEIRA, G. E. G. et al. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto- uma revisão. **Revista Libereleto**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01- 106, jan/jun. 2011.

VIJAYAKUMAR, G. et al. Removal of Congo red from aqueous solutions by perlite. **Clean - Soil, Air, Water** v. 37, n. 4–5, p. 355–364, mar. 2009.