

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

IZADORA CONSALTER PEREIRA  
MARIANA GIACOMONI

**PRODUÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO A PARTIR DE  
LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTE  
TÊXTIL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO - PR  
2015

IZADORA CONSALTER PEREIRA

MARIANA GIACOMONI

**PRODUÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO A PARTIR DE  
LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTE  
TÊXTIL**

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Batista de Souza

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> MSc. Denise Andréia Szymczak

FRANCISCO BELTRÃO – PR

2015

# TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

## PRODUÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO A PARTIR DE LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTE TÊXTIL

por

**IZADORA CONSALTER PEREIRA E MARIANA GIACOMONI**

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 16 horas e 30 min., do dia 27 de Novembro de 2015, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. As candidatas foram arguidas pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Banca examinadora:

---

**Prof. Dr. Marcelo Bortoli**

Coordenador do Curso de Engenharia  
Ambiental

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Batista  
de Souza**

Professora Orientadora

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Romio**

Membro da Banca

---

**Prof.<sup>a</sup> MSc. Denise Andréia  
Szymczak**

Professora Coorientadora

---

**Prof.<sup>a</sup> MSc. Denise Andréia Szymczak**

Professor do TCC2

**“A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso”**

## AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, pelo dom da vida, por toda a proteção e por ter me concedido saúde e força para superar as dificuldades com sabedoria.

Aos meus amados pais, Idemes da Silva Pereira e Alcione Aparecida Consalter Pereira por todo o amor e valores transmitidos, por me ensinarem com seus exemplos a sempre trilhar o caminho do bem e por toda a confiança e apoio. Sei que não mediram esforços para que este sonho pudesse ser realizado.

A minha irmã Vitória Consalter Pereira pelo amor, preocupação e companheirismo no decorrer de toda a vida.

Ao Renan Ferri, pelo apoio imensurável, carinho e compreensão em todos os momentos e por me ajudar a viver a vida de maneira mais feliz.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Batista de Souza pela oportunidade concedida, por todo carinho e paciência e também, por acreditar no meu potencial, muitas vezes além do que eu supunha ser capaz de fazer. Muito obrigada por transmitir seus conhecimentos de uma forma tão doce.

À coorientadora Denise Andréia Szymczak pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa.

À Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) por gentilmente fornecer o lodo de esgoto utilizado na pesquisa.

Ao Laboratório Labmassa, do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por ceder o corante estudado.

À Professora Tania Cassol, por fornecer o líquido iônico utilizado.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pelos suportes prestados e pela nobre função desempenhada na sociedade.

Às minhas colegas de laboratório Vitória Brocardo de Leon e Bianca Oliveira, por todo auxílio prestado, pela companhia, cooperação e por tornarem meus dias mais alegres.

À minha amiga Mariana Giacomoni pela oportunidade, confiança e parceria no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos pelos momentos de descontração e que direta ou indiretamente contribuíram e fizeram parte da minha formação, o meu singelo agradecimento! Muito obrigada!

**Izadora Consalter Pereira**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por permitir que essa jornada seja concluída com saúde e sabedoria.

Agradeço à minha família, em especial meus pais Nilson Giacomoni e Neuza Oliva Santin Giacomoni por acreditarem em mim e por todo o carinho, apoio e incentivo para que esse sonho se realizasse.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Batista de Souza pela oportunidade e por toda a dedicação, paciência e compreensão na orientação desse trabalho.

À coorientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Denise Andréia Szymczak pela colaboração e apoio na realização desse trabalho.

Não poderia deixar de agradecer à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Bruna de Souza Nascimento por todo apoio e carinho e pela oportunidade e incentivo à pesquisa.

À Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), ao Laboratório Labmassa do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e à professora Tania Cassol pelo fornecimento de materiais utilizados na pesquisa.

À universidade Tecnológica Federal do Paraná e a todo o corpo docente pela oportunidade e por todo o conhecimento adquirido ao longo desses anos.

À minha prima Elisangela Santin Belaver e sua família por toda ajuda e amparo.

De uma forma especial agradeço à minha amiga Izadora Consalter Pereira por toda a confiança, parceria e dedicação na realização deste trabalho.

E a todos os amigos que estiveram e estão próximos de mim, contribuindo para minha formação e fazendo meus dias valer cada vez mais a pena.

À todos, meu muito obrigada!

**Mariana Giacomoni**

## RESUMO

PEREIRA, Izadora Consalter; GIACOMONI, Mariana. Produção de adsorvente de baixo custo a partir de lodo de esgoto para remoção de corante de efluente têxtil, 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2015.

A grande quantidade de lodo de esgoto gerado é uma questão muito abrangente, principalmente relacionada à disposição final deste resíduo. Um fator preocupante relacionado aos efluentes líquidos gerados em grande quantidade é adequá-los aos padrões de lançamento estabelecidos nas legislações ambientais, visto que os mesmos podem conter substâncias que, em grande quantidade, podem causar efeitos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Além de que, a presença de corantes nos efluentes pode causar impactos ambientais ao corpo hídrico receptor, alterando a qualidade da água e comprometendo o desenvolvimento de organismos no meio aquático. Os efluentes que contêm corantes apresentam grande dificuldade de serem tratados. Um processo que vem destacando-se no tratamento desses efluentes é a adsorção. Diante da problemática mencionada envolvendo a enorme quantidade de lodo de esgoto disponível e a poluição causada por efluentes contaminados com corantes, este trabalho teve como objetivo utilizar o lodo de esgoto doméstico como adsorvente, a fim de verificar qual o melhor mecanismo de ativação do lodo com o intuito que o mesmo apresente a maior eficiência na remoção de corante. O estudo baseia-se inicialmente na secagem do lodo, que posteriormente foi triturado e peneirado em diferentes granulometrias. Em seguida, passou por tratamento térmico seguido de tratamentos químicos com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0,2 mol/L e líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato 0,006 mol/L. Com base nos planejamentos experimentais realizados, as melhores condições para remoção do corante Vermelho Remazol RR ocorreram quando o adsorvente foi tratado quimicamente com ácido sulfúrico e solução de corante em pH 2,0, removendo aproximadamente 73% de corante presente na amostra. Os adsorventes foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e método de Boehm para determinação dos grupos funcionais presentes na superfície, além de análises para determinação do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) e caracterizações físico-químicas. Os resultados obtidos no FTIR indicam que os adsorventes apresentam grupos funcionais englobando ácidos carboxílicos; aminas primárias e secundárias; alcoóis e fenóis; e alcano em sua superfície. Com relação aos estudos cinéticos verificou-se que o modelo que mais se ajustou aos dados foi o de pseudo segunda ordem e os estudos de equilíbrio indicam que o modelo de isoterma de Langmuir descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais. Desta maneira, conclui-se que é possível utilizar o lodo de esgoto como adsorvente para a remoção do corante Vermelho Remazol RR.

**Palavras-chave:** Lodo de esgoto. Adsorção. Isotermas de adsorção. Corantes.

## ABSTRACT

PEREIRA, Izadora Consalter; GIACOMONI, Mariana. Low cost adsorbents production from sewage sludge to remove textile dye effluent, 2015. Completion of course work (BA in Environmental Engineering), Technological Federal University of Paraná. Francisco Beltrão, 2015.

The large amount of generated sewage sludge is a much larger issue, mainly related to final disposal of this waste. A concern related to wastewater generated in large quantities is tailor them to discharge standards established in environmental legislation, since they may contain substances which, in large quantities, can cause harmful effects to health and the environment. Apart from that, the presence of dyes in wastewater can cause environmental impacts to water body receptor, changing water quality and jeopardizing the development of organisms in the aquatic environment. The effluents containing dyes have great difficulty being treated. A process that has highlighted in the treatment of these effluents is adsorption. Regarding the problem mentioned involving the huge amount of available sewage sludge and pollution caused by wastewater contaminated with dyes, this study aimed to use of sewage sludge as adsorbent in order to find what the best sludge activation mechanism In order that it submit a more efficient dye removal. The study is based initially on drying sludge, which was subsequently ground and sieved into different particle sizes. Then he underwent heat treatment followed by chemical treatments with sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) 0.2 mol / L and ionic liquid 3- (1-methyl-3-imidazolium) propanesulfonate 0.006 mol / L. Based on experimental design performed, the best conditions for removal of dye Remazol Red RR occurred when the adsorbent was chemically treated with sulfuric acid and dye solution at pH 2.0, removing approximately 73% of dye present in the sample. The adsorbents were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Spectroscopy Infrared Fourier Transform (FTIR) and Boehm method for determining the functional groups present on the surface, as well as analysis for determining the point of zero charge (pHPCZ) and physicochemical characterizations. The FTIR results obtained indicate that the adsorbents have functional groups comprising carboxylic acids; primary and secondary amines; alcohols and phenols; and alkane on its surface. Regarding kinetic studies it was found that the model that best fit the data was the pseudo second-order and balance studies indicate that the Langmuir isotherm model best described the behavior of the experimental data. Thus, it is concluded that it is possible to utilize the sewage sludge as an adsorbent for removal of coloring Remazol Red RR.

**Words-key:** Sewage sludge. Adsorption. Adsorption isotherms. Dyes.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para estudo do tratamento químico do lodo de esgoto com líquido iônico .....	37
Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para estudo do tratamento químico do lodo de esgoto com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	37
Tabela 3 - Tabela de picos de absorvância para solução de pH 3,80.....	44
Tabela 4 - Concentrações do corante x absorvâncias para a construção da curva de calibração pH 3,80 .....	45
Tabela 5 - Resultado do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para estudo da remoção do corante Vermelho Remazol RR utilizando lodo de esgoto doméstico tratado ou não quimicamente com líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato .....	46
Tabela 6 - Resultado do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para estudo da remoção do corante Vermelho Remazol RR utilizando lodo de esgoto doméstico tratado ou não quimicamente com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	46
Tabela 7 - Resultados das análises de caracterização físico-químicas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	54
Tabela 8 - Resultado das aferições de pH antes e após o período de agitação para o ponto de carga zero .....	59
Tabela 9 - Grupos funcionais encontrados na superfície do lodo de esgoto .....	61
Tabela 10 - Resultado de titulação pelo método de Boehm.....	62
Tabela 11 - Parâmetros das cinéticas de adsorção pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem .....	63
Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich .....	65
Tabela 13 - Remoção de corante Vermelho Remazol RR obtidas por meio da isoterma de adsorção .....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do corante Vermelho Remazol RR.....	18
Figura 2 - Estrutura molecular do líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato.....	20
Figura 3 - Isotermas de Adsorção .....	28
Figura 4 - Estação de Tratamento de Esgoto de Francisco Beltrão – PR .....	32
Figura 5 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 3,80 .....	45
Figura 6 - Gráfico de Pareto dos efeitos para tratamento químico com líquido iônico .....	48
Figura 7 - Gráfico de Pareto dos efeitos para tratamento químico com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	49
Figura 8 - Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico com líquido iônico.....	50
Figura 9 - Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico com líquido iônico.....	50
Figura 10 - Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico utilizando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	51
Figura 11 - Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico utilizando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	51
Figura 12 - Valores observados x Valores preditos para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico utilizando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	52
Figura 13 - Valores observados x Valores preditos para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico utilizando líquido iônico...	53
Figura 14 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado termicamente com ampliação de 500 vezes .....	55
Figura 15 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado termicamente com ampliação de 4000 vezes .....	55

Figura 16 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com ampliação de 500 vezes .....	56
Figura 17 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com ampliação de 400 vezes .....	56
Figura 18 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com líquido iônico com ampliação de 500 vezes..	58
Figura 19 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com líquido iônico com ampliação de 4000 vezes	58
Figura 20 - Resultados das análises de ponto de carga zero para o lodo de esgoto doméstico como adsorvente.....	60
Figura 21 - Espectro de Infravermelho do lodo de esgoto.....	61
Figura 22 - Cinéticas de adsorção do corante no lodo de esgoto doméstico a pH 2 pelos ajustes de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem.....	63
Figura 23 - Isotermas de adsorção do corante no lodo de esgoto doméstico a pH 2 pelos modelos de Langmuir e Freundlich.....	66

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. JUSTIFICATIVA.....	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
4.1 CORANTES.....	17
4.1.1 Classificação dos corantes.....	18
4.2 LODO DE ESGOTO.....	19
4.3 LÍQUIDO IÔNICO.....	20
4.4 ADSORÇÃO.....	20
4.5 APLICAÇÕES DE LODO COMO ADSORVENTE.....	22
4.5.1 Adsorção em carvão ativado.....	22
4.6 MECANISMOS DE ADSORÇÃO.....	23
4.6.1 Adsorção física.....	23
4.6.2 Adsorção química.....	24
4.6.3 Troca iônica.....	25
4.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	25
4.7.1 Modelo de Cinética de Pseudo 1ª Ordem.....	26
4.7.2 Modelo de Cinética de Pseudo 2ª Ordem.....	27
4.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	27
4.8.1 Isoterma de Langmuir.....	28
4.8.2 Isoterma de Freundlich.....	29
4.9 TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DO MATERIAL APÓS A ADSORÇÃO...30	
5. METODOLOGIA.....	32
5.1 PRÉ-TRATAMENTO DO LODO.....	32
5.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	33
5.2.1 Solução de ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	33
5.2.2 Solução de líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato.....	33
5.2.3 Solução aquosa do corante Vermelho Remazol RR.....	33
5.2.4 Curva de calibração.....	34
5.3 PREPARO DOS ADSORVENTES.....	34

5.3.1 Tratamento térmico.....	34
5.3.2 Tratamento químico.....	35
5.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	36
5.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	38
5.5.1 Percentual de umidade.....	38
5.5.2 Percentual de cinzas.....	38
5.5.3 Percentual de matéria volátil.....	39
5.5.4 Percentual de carbono fixo .....	39
5.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	39
5.5.6 Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	40
5.5.7 Espectrometria Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	41
5.5.8 Determinação dos grupos funcionais - Método de Boehm .....	41
5.6 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO .....	42
5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
6.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	44
6.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	46
6.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	53
6.3.1 Percentual de cinzas, umidade, material volátil e carbono fixo.....	53
6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
6.3.3 Ponto de Carga Zero (pH <sub>Cpcz</sub> ).....	59
6.3.4 FTIR.....	60
6.3.5 Método de Boehm.....	62
6.4 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO .....	62
6.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	64
7. CONCLUSÃO .....	67
REFERÊNCIAS .....	68

## 1. INTRODUÇÃO

Um fator preocupante relacionado aos efluentes líquidos gerados em grande quantidade é adequá-los aos padrões de lançamento estabelecidos nas legislações ambientais, visto que os mesmos podem conter substâncias que em grande quantidade causam efeitos prejudiciais ao meio ambiente.

Dentre essas substâncias encontram-se os corantes, que quando em contato com ambientes aquáticos podem interferir na coloração da água e na absorção de luz, prejudicando assim a atividade fotossintética das algas e plantas, além disso, alguns deles podem chegar até estações de tratamento de água e comprometer a qualidade da água que é utilizada pela população e o desenvolvimento de organismos aquáticos (MAGDALENA, 2010).

Os efluentes que contêm corantes apresentam grande dificuldade de serem tratados, pois possuem alta concentração de matéria orgânica (elevada DBO e DQO), sólidos suspensos e coloração acentuada. Devido à baixa capacidade de biodegradabilidade, o tratamento biológico não possui grande eficiência para esse tipo de efluente, fazendo com que processos físico-químicos sejam comumente empregados (VASQUES *et al.*, 2011).

No entanto, um processo que vem se destacando no tratamento de efluentes que contêm corantes é a adsorção, pois a mesma alia baixo custo (dependendo do adsorvente) e elevada eficiência na remoção, além de permitir que o mesmo seja recuperado sem sofrer alteração na sua identidade e possibilitar que o adsorvente seja reutilizado no processo.

Atualmente, o lodo de esgoto possui algumas destinações, como o aterro sanitário e reciclagem agrícola, além de técnicas que apresentam custos mais elevados como a incineração, *landfarming*.

Desta maneira, a prática desta alternativa apresentada, ou seja, a reutilização de um material que posteriormente irá servir como um adsorvente capaz de remover corante apresenta inúmeras vantagens, dentre elas a redução da quantidade destes resíduos dispostos em aterros sanitários, além de agregar valor a este resíduo. Sendo assim, tal pesquisa alia a remoção de corante do efluente bem como alternativas para a reciclagem de lodo de esgoto, que sejam economicamente viáveis e ambientalmente corretas.

O processo de adsorção propriamente dito, envolve a acumulação de moléculas de um adsorvato sobre a superfície exterior e interior de um adsorvente (FURUYA *et al.*, 1996 *apud* FREITAS, 2005).

A escolha pela abrangência deste tema pode ser justificada primeiramente ao fato dos resíduos de lodo de esgoto serem vistos atualmente com grande interesse em razão do seu valor econômico agregado bem como da fácil obtenção e sensível possibilidade de ser utilizado em diversos setores industriais. Além de que a reutilização e reciclagem de resíduos minimizam os problemas ambientais associados com a sua acumulação ou disposição em aterros sanitários.

A Resolução CONAMA nº 430/2011 não estabelece um padrão com relação a cor para o lançamento dos efluentes, no entanto legislações estaduais como a CONSEMA nº 128/2006 que fixa os padrões de emissão de efluentes em águas superficiais no estado do Rio Grande do Sul dispõe que os efluentes não devem conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.

O presente trabalho está dividido em oito capítulos. No capítulo 1 tem-se a introdução acerca do assunto a ser tratado no decorrer do mesmo. No capítulo 2, estão apresentados o objetivo geral e os específicos que caracterizam a base pela qual a pesquisa foi efetuada.

Já no capítulo 3, tem-se a justificativa, aliada a apresentação do tema, pela qual explica-se a importância e as razões que justificam a temática abordada e investigada. O capítulo 4, por sua vez, abrange a revisão bibliográfica, abordando as definições de corante e lodo de esgoto, questões referentes ao processo de adsorção e descreve os mecanismos, as cinéticas e as isotermas de adsorção.

No capítulo 5 tem-se a metodologia, primeiramente como realizou-se o pré-tratamento do lodo, seguido pelo preparo das soluções e dos adsorventes que foram utilizados na pesquisa e após, apresentam-se os métodos de avaliação utilizados no decorrer da pesquisa.

No capítulo 6 estão descritos os resultados obtidos na realização deste trabalho e discussão englobando a curva de calibração, os planejamentos experimentais realizados, resultados pertinentes à caracterização do adsorvente citando a realização da série de sólidos; MEV; Ponto de Carga Zero; FTIR; Método de Boehm; Cinéticas e Isotermas de adsorção. No capítulo 7 encontram-se as conclusões obtidas após a concretização da metodologia utilizada e no capítulo 8 as referências bibliográficas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral visa remover o corante Vermelho Remazol RR de efluentes industriais através do processo de adsorção, utilizando o lodo de esgoto doméstico como adsorvente.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o material adsorvente a partir do lodo de esgoto, através de um tratamento térmico (pirólise) e tratamento químico com soluções de  $H_2SO_4$  ou líquido iônico;
- Verificar qual o melhor mecanismo de ativação do lodo com o intuito que o mesmo apresente a maior eficiência na remoção do corante;
- Aumentar a área superficial do lodo, para a que adsorção seja mais eficaz.
- Obter um adsorvente caracterizado fisicamente e quimicamente, a partir de estudo e determinação de grupamentos ligantes na superfície, responsáveis pela ligação com corantes;
- Analisar qual modelo de isoterma de adsorção descreve satisfatoriamente a adsorção do corante;
- Estudar a cinética de adsorção dos e comparar com modelos teóricos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

### 3. JUSTIFICATIVA

A quantidade de lodo de esgoto produzido está diretamente relacionada ao crescimento populacional e ao aumento do acesso aos serviços de coleta e tratamento, sendo que o processo de destinação final representa até 60% do custo da operação de uma Estação de Tratamento de Esgoto – ETE. Somente em 2010 o Brasil produziu aproximadamente 150 a 200 mil toneladas de lodo de esgoto seco, considerando que apenas 30% dos esgotos produzidos foram tratados (GODOY, 2013 *apud* PEDROSA *et al.*, 2010). Desta maneira, evidencia-se a necessidade de buscar novos destinos para o mesmo.

Considerando que há uma elevada produção de lodo de esgoto doméstico e que o mesmo apresenta características necessárias para tornar-se um bom adsorvente; a reutilização deste resíduo como adsorvente apresentam benefícios como a minimização dos problemas ambientais de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, bem como os riscos a saúde pública decorrentes da presença de microorganismos patógenos e proliferação de vetores. Além disso, apresenta-se como uma alternativa para que o mesmo não seja disposto em aterros sanitários.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 CORANTES

O uso de corantes é muito comum em indústrias têxteis, sendo que o seu processo é dividido em três etapas: a formação das fibras, a formação dos tecidos e o acabamento. Nas duas primeiras etapas a geração de efluentes líquidos é pequena. No entanto na etapa de acabamento há um consumo maior de água e também o uso de corantes (MELLO *et al.*, 2013).

Há uma ampla variedade de corantes que são utilizados nessas indústrias, sendo que os mesmos são classificados de acordo com a sua fixação às fibras. A constituição das moléculas de corante é dividida em dois grupos principais, são eles: o grupo cromóforo que é responsável por dar cor ao composto e os grupos auxocromos, que são grupos auxiliares com finalidade de fixar o corante à fibra (MELLO *et al.*, 2013).

Os corantes são substâncias químicas empregadas no processo de coloração de fibras, onde os mesmos são aplicados a partir de líquidos nos quais possuam grande solubilidade. Sendo necessário existir uma afinidade específica entre o corante e a fibra utilizada (LEAL, 2003).

O uso de corantes é muito comum em indústrias têxteis, os quais são empregados no beneficiamento secundário, onde ocorre o tingimento. Nessa etapa também ocorre o alvejamento e a lavagem dos produtos, que são responsáveis por um grande consumo de água. E como parte da quantidade de corante utilizada é perdida no processo, o resultado disso é a geração de efluentes com alta coloração (PEIXOTO *et al.*, 2013).

Os corantes também são utilizados em indústrias alimentícias, de fabricação de papel e de cosméticos. No entanto, os corantes têxteis devem ser resistentes a fim de evitar uma descoloração do tecido, fazendo com que os mesmos formem um grupo de compostos químicos de difícil degradação. O que por sua vez interfere no tratamento dos efluentes (PEIXOTO *et al.*, 2013).

#### 4.1.1 Classificação dos corantes

De acordo com Fleck (2011), a classificação dos corantes ocorre de acordo com sua estrutura química ou com a sua fixação à fibra têxtil. Sendo que os principais grupos de corantes são:

- **Corantes reativos:** são corantes que possuem um grupo eletrofílico, ou seja, um grupo reativo. Possui alta solubilidade em água e forma uma ligação covalente entre a fibra e o corante. Sua aplicação se dá principalmente em fibras celulósicas.

- **Corantes diretos:** são solúveis em água e utilizados para tingimento de fibras de celulose, como algodão e viscose, sendo que esse processo ocorre através de interações de Van der Waals.

- **Corantes azóicos:** são compostos coloridos, insolúveis em água. Para que o ocorra o tingimento, a fibra é impregnada por um agente de acoplamento, o qual é solúvel em água e apresenta alta afinidade com a celulose. E a adição de um sal provoca a reação com o agente de acoplamento, produzindo um corante insolúvel em água.

- **Corantes ácidos:** são corantes que contêm um dos três grupos sulfônicos e se liga à fibra através de troca iônica. Geralmente são solúveis em água e empregados em fibras protéicas e poliamida sintética.

A Figura 1 apresenta a estrutura química do corante Vermelho Remazol RR, utilizado no desenvolvimento do presente trabalho.

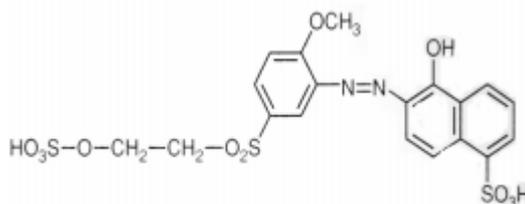


Figura 1 - Estrutura química do corante Vermelho Remazol RR  
Figura Fonte: ARA *et al.*, 2013.

## 4.2 LODO DE ESGOTO

Primeiramente, define-se lodo de esgoto como um composto que contém grande quantidade de matéria orgânica, como carboidratos, gorduras e proteínas, além de ser rico em microorganismos e apresentar nutrientes em sua composição (QUINTANA, 2011).

O lodo de esgoto pode ser obtido a partir do tratamento das águas residuárias, e tem como finalidade reduzir ao máximo a concentração de poluentes. As distintas características que os lodos apresentam, variam de uma estação de tratamento para outra, de acordo com o tratamento empregado, a origem dos esgotos bem como a influência das épocas do ano. No entanto, como o lodo de esgoto apresenta uma grande quantidade de matéria orgânica, o mesmo vem sendo muito utilizado como fertilizante na agricultura, evitando a sua disposição em aterros controlados ou a própria incineração (SANTOS, 2009).

Tais lodos apresentam uma classificação relacionada aos estágios do tratamento em que foram originados e são conhecidos como lodo primário, secundário ou digerido.

O lodo primário também denominado como bruto, é removido dos decantadores primários. Na maioria dos casos apresentam em sua constituição sólidos em suspensão sedimentáveis. Os decantadores primários são empregados anteriormente ao reator biológico dos sistemas de lodos ativados convencionais, filtros biológicos ou até mesmo, antes de sistemas de coagulação-floculação em que se reduz o consumo de coagulantes (NUNES, 2012).

De acordo com Silva (2003), o lodo bruto, apresenta características peculiares, sendo um lodo altamente putrescível, devido ao alto teor de matéria orgânica, odores ofensivos e elevadas concentrações de patógenos.

O lodo secundário, por sua vez, é gerado nos processos de tratamento de lodos ativados, filtros biológicos, entre outros (MOCELIN, 2007). Este lodo é removido de decantadores localizados após os reatores, ou em alguns casos extraído diretamente do reator biológico.

O lodo é dito digerido, quando o mesmo atingiu a digestão completa. Ou seja, nos sistemas de lodos ativados com aeração prolongada, em que a idade do lodo é considerada elevada, com aproximadamente 20 a 40 dias. Em contrapartida,

nos sistemas de lodos ativados convencionais em que a idade do lodo é considerada baixa, em torno de 4 a 10 dias, o lodo é dito séptico, pois não atingiu inteiramente a digestão (NUNES, 2012).

Segundo a FEEMA (1992) *apud* Silva (2001), o lodo digerido, por sua vez, nada mais é que a massa semi-líquida que resulta dos processos de digestão ou estabilização da matéria orgânica previamente separada nos decantadores de estação de tratamento biológico, normalmente pela via anaeróbia, até que os conteúdos voláteis reduzam-se ao estado em que os sólidos apresentem-se não putrescíveis e inofensivos.

### 4.3 LÍQUIDO IÔNICO

Líquidos iônicos são basicamente substâncias com grande variação de polaridade bem como da capacidade de constituírem ligações de hidrogênio. Algumas características como a composição somente de íons, estabilidade térmica iônica, boa condutividade e baixa inflamabilidade faz com que o líquido iônico se diferencie de líquidos moleculares (KOEL, 2009 *apud* CÂNDIDO, 2012). Um exemplo de uma molécula de líquido iônico é mostrado na Figura 2.

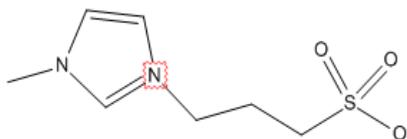


Figura 2 - Estrutura molecular do líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato

### 4.4 ADSORÇÃO

A adsorção é conhecida por ser um fenômeno físico-químico no qual um componente em uma fase gasosa ou líquida é deslocado para a superfície de uma

fase sólida. Aos componentes que se unem à superfície são conhecidos como adsorvatos. Já a fase sólida por sua vez, que retém o adsorvato é chamada adsorvente (ANDIA, 2009). Ou seja, a adsorção pode ser definida como o processo pelo qual ocorre o acúmulo do soluto na interface entre a superfície sólida e a solução (MELLIS, 2006).

A mudança destes componentes de uma fase para outra apresenta como princípio a diferença de concentrações entre o fluido e a superfície do adsorvente. Comumente o adsorvente apresenta em sua constituição partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde circula a fase líquida ininterruptamente até o momento que não ocorra mais transferência de massa (FOUST, 1982).

Sabendo que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, diretamente proporcional será a eficiência do mecanismo de adsorção (GOMIDE, 1980).

A adsorção pode ser física (fissisorção) ou química (quimissorção). Na adsorção física há a presença de forças de “Van der Waals” e interações eletrostáticas, sendo que ocorre a formação de camadas moleculares sobrepostas. Já na quimissorção o que ocorre é a interação entre soluto e solvente através da transferência de elétrons entre eles (OLIVEIRA, 2011).

Com relação a alguns fatores que podem interferir na adsorção, os principais são: as características físicas e químicas do adsorvente, ou seja, relacionados à quantidade e o tamanho dos poros (porosidade), bem como a composição química; as características físicas e químicas do adsorvato, abrangendo o tamanho molecular, polaridade, e também a composição química; concentração do adsorvato na fase líquida (solução) e por fim, o tempo de residência do sistema ou tempo de contato (MOCELIN, 2007).

Com o objetivo de melhorar fortemente a adsorção realiza-se o tratamento superficial neste lodo sendo primeiramente o tratamento térmico seguido do químico. O tratamento térmico age com o intuito de aumentar a área superficial deste lodo, pois remove os sólidos voláteis e gases leves presentes no mesmo, restando apenas os sólidos fixos. O tratamento químico por sua vez, remove impurezas e carrega a superfície com íons  $H^+$  com o intuito de favorecer a troca iônica (DITBERT, *et al.*, 2012).

## 4.5 APLICAÇÕES DE LODO COMO ADSORVENTE

Define-se carvão ativado como uma forma de carbono tratado com o intuito de ampliar suas propriedades de adsorção, com a consequente eliminação de odores, mau cheiro e substâncias orgânicas dissolvidas. É um material poroso de origem natural e de grande importância relacionado às suas propriedades adsorptivas (MUCCIACITO, 2006).

Sua eficiência na adsorção depende de características como a área superficial, estrutura porosa, estrutura química de sua superfície, bem como das características do adsorvato (LOUREIRO, 2012).

No entanto, o comportamento da adsorção no carvão ativado não pode ser analisado somente pela sua área superficial, mas também com a natureza química dos adsorvatos e pH das soluções. Os carvões podem apresentar áreas superficiais iguais e características distintas de adsorção, quando são preparados por diferentes métodos de ativação (VASQUES, 2012).

### 4.5.1 Adsorção em carvão ativado

No processo de adsorção ocorre uma acumulação de moléculas (soluto) sobre a superfície do adsorvente. No instante em que o carvão ativado entra em contato com o soluto, ocorre um decréscimo de sua concentração na fase líquida e um conseqüente aumento sobre a superfície do carvão ativado, até se obter uma condição de equilíbrio (MUCCIACITO, 2006).

Desta forma, na adsorção física não há alteração da natureza do adsorvente, pois a adsorção em carvão ativado é o resultante das forças de atração, mais conhecidas como “Van der Waals”. E com relação à adsorção química, as ligações são mais fortes, necessitando assim da ação de energia para que o processo seja revertido (MUCCIACITO, 2006).

## 4.6 MECANISMOS DE ADSORÇÃO

Existem vários mecanismos de adsorção, citados por diversos autores. Zola (2007) menciona que as partículas de um substrato sólido podem ser adsorvidas por dois mecanismos distintos: a adsorção física e adsorção química. Ambos os mecanismos apresentam dificuldades para serem distinguidos em experimentos e, por isso, geralmente os descrevem conjuntamente como modelos de adsorção física. Esta prática comumente realizada pode ser justificada perante o fato de haver apenas uma diferença entre os tempos de adsorção para cada processo.

Por sua vez, segundo Camargo *et al.*, (2001), os principais mecanismos envolvendo a adsorção de metais são: troca iônica, adsorção não específica ou de esfera externa; adsorção específica ou de esfera interna; e a complexação com o material orgânico do solo (quelação).

A adsorção não específica ocorre devido a presença de forças de ligação de baixa intensidade, como as forças de Van der Waals, que atuam sobre as moléculas tornando a adsorção rápida e reversível (RODRIGUES, 2014).

Já a adsorção específica ocorre devido ao compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. A mesma é denominada de específica, pois ocorre somente entre adsorventes e adsorvatos específicos. Além disso, a mesma é caracterizada por ocorrer em uma única camada (RODRIGUES, 2014).

Neste trabalho, serão abordados a adsorção física, adsorção química e o mecanismo de troca iônica, por serem os mais comumente empregados.

### 4.6.1 Adsorção física

A adsorção física é caracterizada pela ausência de uma “ligação química” significativa entre o adsorvato e a superfície. É conhecido como o mecanismo de adsorção mais fraco, pelo fato do adsorvato poder ser novamente liberado para o meio (ZOLA, 2007).

As forças que realizam a interligação das moléculas à superfície, são as forças de “Van der Waals”. Nenhuma ligação química é fragmentada ou constituída, e sendo assim, a natureza química do adsorvato apresenta-se inalterada (ZOLA, 2007).

#### 4.6.2 Adsorção química

Até o início do século, conforme previamente mencionado, os pesquisadores acreditavam que todo tipo de adsorção era de natureza física. Porém, com o passar dos anos e pesquisas, foi observado que especialmente em experimentos com gases, era notório que alguma força de atração puxava o gás sentido à parede, aumentando sua concentração.

Uma analogia para este caso pode ser citada, o mesmo mecanismo de atração ocorre com a atmosfera terrestre nas vizinhanças da terra (ZOLA, 2007).

Essa camada adsorvida era vista como um vapor comprimido, com baixíssima ou até mesmo, nenhuma interação com os átomos do substrato. Os átomos ou moléculas que aproximam-se da superfície têm duas opções, podem voltar para a fase gasosa no volume ou formar uma forte ligação química com a superfície, que é o mecanismo conhecido por adsorção química. Este mecanismo de adsorção caracteriza-se por ser mais rápido que o mecanismo de adsorção física, e também a ligação é mais forte.

A adsorção química envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, formando um composto químico de superfície ou completo de adsorção (CASTELLAN, 1973 *apud* ZOLA, 2007).

Segundo Mucciaccito (2006), no momento em que ocorre o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, o mecanismo de adsorção existente é denominada química.

No caso da adsorção em fase líquida, as moléculas incorporam-se fisicamente sobre o adsorvente por meio destas forças relativamente fracas. Tais forças são responsáveis pela liquefação e condensação de vapores, no caso de adsorção em fase gasosa.

### 4.6.3 Troca iônica

O mecanismo de troca iônica é também conhecido como adsorção não-específica, está associada às reações rápidas e reversíveis, com ligações fracas. Como está fundamentada na atração eletrostática, a mesma depende do balanço das cargas elétricas na superfície das partículas (LOPES, 2009).

Ou seja, a adsorção ocorre através da troca iônica das espécies, sendo que os íons são retidos por forças físicas (forças de Van der Waals) (MARTINS, 2005).

## 4.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção pode ser entendida como a velocidade com que o soluto é removido da solução. Sendo que a mesma é influenciada pelas características físicas e químicas do adsorvato e do adsorvente, bem como do sistema experimental (LUZ, 2012).

De acordo com Schimmel (2008), a cinética de adsorção apresenta como objetivo expressar a velocidade na qual o adsorvato está sendo adsorvido pelo material sólido, sendo que este sofre influência de algumas características físico-químicas do adsorvato, além do adsorvente e da solução.

O mecanismo de adsorção de um líquido em um sólido ocorre de acordo com as seguintes etapas:

- Transporte das moléculas do adsorvato da solução para a superfície externa do adsorvente, a camada limite;
- Adsorção das moléculas na superfície externa do adsorvente através de interações moleculares;
- Movimento das moléculas de adsorvato da superfície externa para o interior das partículas de adsorvente, etapa denominada de difusão efetiva;
- Adsorção das moléculas de adsorvato no interior das partículas de adsorvente.

A cinética de adsorção apresenta diversos modelos cinéticos, entretanto, os dois modelos mais utilizados estão representados a seguir.

#### 4.7.1 Modelo de Cinética de Pseudo 1ª Ordem

É uma equação de velocidade que foi estabelecida por Lagergren além de ser muito utilizada para avaliar a adsorção em sistema sólido/líquido (SILVA, 2005). É definida pela Equação (1):

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

Onde:

$k_1$  = é a constante da velocidade de adsorção de pseudo 1ª ordem ( $\text{h}^{-1}$ );

$t$  = tempo de adsorção (h);

$q_e$  = quantidade adsorvida de metal no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );

$q_t$  = quantidade adsorvida de metal no tempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Pode-se considerar que, no tempo inicial ( $t = 0$ ), a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido ( $q_t = 0$ ), e integrando a Equação 1, obtém-se a equação não-linearizada (Equação 2):

$$q_t = q_e \left( 1 - e^{-k_{1,ads} t} \right) \quad (2)$$

Sendo:

$q_t$  = Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no instante  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );

$q_e$  = Quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );

$t$  = Tempo do experimento (min);

$k_{1,ads}$  = Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 4.7.2 Modelo de Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Este modelo pode ser descrito pela Equação (3):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde:

$k_2$  = é a constante da velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem ( $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo de adsorção (min);

$q_e$  = quantidade adsorvida de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mmol.g}^{-1}$ );

$q_t$  = quantidade adsorvida de adsorvato no tempo  $t$  ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ).

Sabe-se que no tempo inicial ( $t = 0$ ) não há soluto adsorvido na superfície do adsorvente ( $q_t = 0$ ). Integrando a Equação 3, tem-se a equação não-linearizada (Equação 4):

$$q_t = \frac{k_{2,ads} \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_{2,ads} \cdot q_e \cdot t} \quad (4)$$

#### 4.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das chamadas isotermas de adsorção. Estas apresentam a relação de equilíbrio existente entre a concentração na fase fluida aliada a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (MOCELIN, 2007).

As isotermas são equações que relacionam a quantidade de íon adsorvido e a quantidade de íon que continua na solução de equilíbrio, descrevendo a interação entre o adsorvente e o adsorvato (ALVES, 2013). As isotermas podem ter diferentes formas, como mostra a Figura 3, sendo que as mesmas definem a interação entre o adsorvato e o adsorvente.

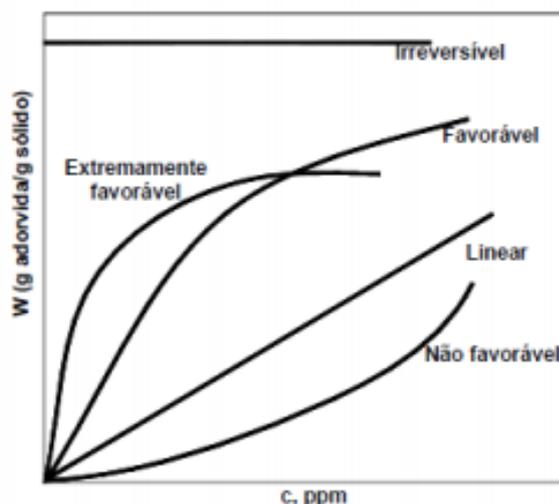


Figura 3 - Isotermas de Adsorção  
Fonte: Adaptado de Oliveira, 2011

As isotermas que apresentam curvatura descendente são ditas como favoráveis, ao contrário daquelas com curvatura ascendente que são referidas como desfavoráveis. Ambos os termos implicam que a adsorção na maioria dos casos será usada com o objetivo de capturar mínimas quantidades de soluto de soluções diluídas. Portanto, a isoterma favorável será particularmente efetiva em soluções diluídas, contrapondo a isoterma desfavorável que será ineficiente sob estas condições (ANDIA, 2009).

As isotermas são descritas por diversos modelos, no entanto, os mais usuais são aqueles formulados por Langmuir e por Freundlich.

#### 4.8.1 Isoterma de Langmuir

De acordo com Alleoni *et al.*, (1998), a hipótese dita por Langmuir baseia-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em camada

monomolecular, além de que o potencial de adsorção apresenta-se constantemente ao longo de toda superfície, e por fim, a afinidade iônica independe da quantidade de material adsorvido.

Neste modelo de isoterma desenvolvido por Langmuir deve-se considerar que há uma grande quantidade de sítios cobrindo a superfície do sólido e cada um desses sítios é capaz de adsorver uma molécula. Sendo que, os sítios são equivalentes e não há interação entre as moléculas, e as mesmas não saltam de um sítio para outro (OLIVEIRA, 2011).

Desta maneira, todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si, além disso, a adsorção é limitada à monocamada, é reversível e por fim, a energia de adsorção de todos os sítios é idêntica e independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças dos sítios (ANDIA, 2009).

O modelo de Langmuir é definido pela Equação (5):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de adsorvente [mg/g];

$K_L$  = constante relacionada com a energia de adsorção;

$q_m$  = quantidade máxima de soluto adsorvida pelo adsorvente;

$C_e$  = concentração final do soluto no equilíbrio [mg/L].

#### 4.8.2 Isoterma de Freundlich

Esse modelo de isoterma considera que conforme os sítios vão sendo preenchidos, a energia de ativação decresce logaritmicamente (OLIVEIRA, 2011). Na isoterma de Freundlich admite-se que a adsorção seja feita em multicamadas.

A Equação de Freundlich é apresentada pela equação (6):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de adsorvente [mg/g];

$K_f$  = constante proporcional a capacidade de adsorção máxima do adsorvente [L/mg];

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

$C_e$  = concentração final do soluto no equilíbrio [mg/L].

#### 4.9 TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DO MATERIAL APÓS A ADSORÇÃO

O material utilizado após a adsorção deve ser testado com relação à dessorção. O processo de dessorção é utilizado para o tratamento de lama, lodo ou sedimentos contaminados com resíduos tóxicos, sendo empregado com o objetivo de separar contaminantes com baixo ponto de ebulição, dentre eles encontram-se os contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos poliaromáticos, produtos derivados do petróleo e metais pesados (USEPA, 2001). Após a realização de alguns ciclos de adsorção/dessorção por fim, o material é encaminhado para incineração. No processo de dessorção utiliza-se o aquecimento para separar fisicamente o contaminante do solo (USEPA, 2001).

Já a incineração, consiste no tratamento ideal para materiais contaminantes ou tóxicos, pois elimina agentes biológicos, químicos e físicos e pode ser usado na geração de energia (COUTINHO *et al.*, 2011).

Esta tecnologia é muito empregada para o tratamento de resíduos. Consiste na queima de materiais em alta temperatura (submetidos a temperatura mínima de 800°C), em mistura com uma quantidade apropriada de ar e durante um determinado tempo (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

Após a incineração dos resíduos, os poluentes gasosos gerados devem ser processados em equipamentos específicos de controle de poluição antes de serem

liberados para a atmosfera, cumprindo os limites estabelecidos pelo órgão competente de meio ambiente (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

Entretanto, no caso de aplicações industriais o tratamento e disposição final do material após a adsorção devem ser realizados conforme apresentado anteriormente. Primeiramente, o resíduo deve ser testado em relação a dessorção e posteriormente encaminhado para a incineração para ser tratado e disposto de maneira ambientalmente correta (USEPA, 2001).

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 PRÉ-TRATAMENTO DO LODO

As amostras de lodo foram cedidas e coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto da Sanepar do município de Francisco Beltrão – PR.



Figura 4 - Estação de Tratamento de Esgoto de Francisco Beltrão – PR  
Fonte: Google Earth, 2015

Inicialmente, na etapa de pré-tratamento do lodo, secou-se este material em uma estufa de secagem, marca Biopar, modelo S10OST, a aproximadamente 80°C durante 8 horas, para obtenção de um material livre de umidade.

Após seco, o lodo foi triturado com o auxílio de almofariz e pistilo e, em seguida peneirado em diferentes granulometrias. Realizou-se o peneiramento em um agitador de peneiras por meio de peneiras de 16, 32, 48, 60, 80, 100 e 200 mesh, acopladas a uma mesa vibratória.

## 5.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES

### 5.2.1 Solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Preparou-se uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a uma concentração de 0,2 M, a qual utilizou-se para a realização do tratamento químico durante o preparo do adsorvente.

### 5.2.2 Solução de líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato

Preparou-se uma solução de líquido iônico (3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato) 0,006 mol/L com a finalidade de tratar quimicamente o lodo de esgoto durante a preparação do adsorvente. Este líquido iônico foi sintetizado em laboratório e gentilmente cedido pela equipe da Professora Tania Cassol para ser utilizado em testes de adsorção.

### 5.2.3 Solução aquosa do corante Vermelho Remazol RR

O referido corante foi cedido pelo Laboratório Labmassa, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Obteve-se a solução aquosa do corante por meio da dissolução do corante Remazol Vermelho RR em água destilada, na concentração de 1000 mg/L. E a partir desta solução estoque, preparou-se as demais concentrações e soluções utilizadas para as outras análises, como a curva de calibração, cinéticas e isotermas, ajustando-a ao pH adequado quando necessário.

#### 5.2.4 Curva de calibração

Para a construção da curva de calibração, cujo objetivo é verificar quais as concentrações dos corantes em solução após as análises de adsorção, utilizou-se a espectrometria de absorção molecular UV-VIS.

Primeiramente, foram diluídos diferentes volumes da solução estoque em balões de 100 mL. As concentrações utilizadas para a curva de calibração foram 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30 e 40 mg/L. Em seguida, realizou-se uma varredura da solução de concentração 30 mg/L em espectrofotômetro UV-VIS, na faixa de comprimento de onda de 190 a 1000 nm, com o intuito de identificar o comprimento de onda em que a solução apresenta maior absorção da radiação e a partir de então, mediram-se os valores das absorbâncias das diferentes diluições no comprimento de onda selecionado. Os valores das absorbâncias obtidos foram plotados para a obtenção do gráfico da curva de calibração, contemplando concentração x absorbância.

### 5.3 PREPARO DOS ADSORVENTES

Após o pré-tratamento selecionou a faixa de granulometria entre 48e 100 mesh e em seguida realizaram-se tratamentos físicos e químicos no adsorvente, os quais foram baseados no trabalho de Sonai (2012). Para realizar o tratamento químico, utilizaram-se dois reagentes: ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e líquido iônico (3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato). A eficiência dos tratamentos foi investigada por experimentos fatoriais  $2^2$ , e os testes foram realizados em duplicata.

#### 5.3.1 Tratamento térmico

No tratamento térmico ocorre uma elevação da área superficial por meio da realização de pirólise, com temperaturas superiores a  $500^\circ C$ .

Inicialmente foram pesados 100 gramas de lodo que foram colocados em um cadinho e levados a mufla. Quando a temperatura atingiu 300°C, a amostra permaneceu no interior do equipamento por um período de 3 horas. Após esse tempo, a mesma amostra permaneceu na mufla por mais 1 hora contada a partir do instante que o equipamento atingir 500°C. Realizou-se este procedimento com o objetivo de não danificar as partículas que compõem as amostras de lodo.

### 5.3.2 Tratamento químico

Após o tratamento térmico, realizou-se o tratamento químico utilizando dois reagentes anteriormente mencionados: ácido sulfúrico e líquido iônico, com o intuito de analisar qual destes tratamentos apresentaria maior capacidade de adsorção.

Durante o tratamento químico com ácido sulfúrico ocorre o carregamento da superfície com íons  $H^+$ , bem como a remoção de impurezas da mesma, a fim de facilitar posteriormente o processo de adsorção.

A escolha pela utilização de ácido sulfúrico foi baseada na literatura, onde há diversas pesquisas nas quais o mesmo é utilizado, apresentando resultados positivos no tratamento superficial de adsorventes. Um exemplo é o trabalho de Sonai (2012), onde o mesmo é empregado no tratamento químico de lodo para adsorção de corantes de efluentes têxteis, visando aumentar os grupos funcionais na superfície do adsorvente. Com relação à utilização do líquido iônico, não encontraram-se trabalhos que utilizam tal reagente nessa linha de pesquisa. No entanto, o mesmo será testado para avaliar sua eficiência no tratamento.

Para o tratamento químico com ácido sulfúrico, pesaram-se 8 gramas de lodo anteriormente tratado termicamente, adicionados a 800 mL da solução de ácido sulfúrico (0,2 M) previamente armazenada para tal fim em um béquer de capacidade de 1 litro.

O sistema permaneceu sob agitação de 200 rpm em um agitador mecânico de alto torque microprocessado, modelo 9250M1 durante um período de 6 horas à 25°C.

Decorrido este tempo, o produto final obtido foi filtrado em um papel filtro e lavado com água destilada até alcançar pH 4,0. Na sequência, este material seguiu para uma estufa de secagem, marca Biopar, modelo S10OST, onde permaneceu por aproximadamente 12 horas a uma temperatura constante de 60°C com o objetivo de obter-se uma massa constante.

Para o tratamento químico com líquido iônico, pesaram-se 50 gramas do lodo anteriormente tratado termicamente, adicionados a 1 litro da solução de líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato na concentração de  $6,22 \times 10^{-3}$  mol/L previamente preparada e armazenada, em um béquer de capacidade de 2 litros.

O sistema permaneceu sob agitação de 200 rpm em um agitador mecânico de alto torque microprocessado, modelo 9250M1 durante um período de 6 horas à 25°C.

Decorrido este tempo, filtrou-se em um papel filtro o produto final obtido e o mesmo foi lavado com água destilada até alcançar pH 4,0. Na sequência, este material seguiu para uma estufa de secagem, marca Biopar, modelo S10OST, onde deverá permanecer por aproximadamente 12 horas a uma temperatura constante de 60°C com o objetivo de obter-se uma massa constante.

Os adsorventes obtidos foram pesados em balança analítica, classificados e armazenados.

#### 5.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, realizou-se um planejamento experimental que representa a realização de ensaios através de programas computacionais estatísticos, com o intuito de determinar qual a influência das variáveis relacionadas aos resultados do estudo, levando em consideração valores de pHs 2,0 e 5,0, bem com amostras tratadas ou não quimicamente com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e líquido iônico (3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato). A partir de então, determinou-se o tratamento mais adequado.

Portanto, para este caso, realizou-se um planejamento fatorial  $2^2$  gerados pelo software *Statistica 7.0*. O objetivo consistiu em obter-se a melhor condição

dentre as testadas com diferentes pHs e tratamentos para dar continuidade aos demais testes.

Deste modo, utilizou-se 0,50 gramas do adsorvente tratado quimicamente com líquido iônico, e 0,50 gramas do adsorvente não tratado quimicamente em cada erlenmeyer e adicionou-se 50 mL da solução de corante Vermelho Remazol RR com concentração inicial 200 mg/L ajustadas a pH 2,0 e pH 5,0 para realizar os testes de adsorção.

As amostras foram realizadas em duplicata e as mesmas ficaram por aproximadamente 24 horas sob agitação constante de 100 rpm em Banho Metabólico Dubnoff SL 165 (Marca Solab), na temperatura de 25°C. Posteriormente, as soluções foram filtradas e realizaram-se as leituras das concentrações de corante existente por meio do espectrofotômetro no comprimento de onda visível melhor encontrado através da varredura realizada.

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para estudo do tratamento químico do lodo de esgoto com líquido iônico

Variável		Nível (-)	Nível (+)
Ph		2,0	5,0
[LI]		0,0	0,006
		Variáveis	
Experimento	Replicata	pH	LI
1	1	-	-
2	1	+	-
3	1	-	+
4	1	+	+
5	2	-	-
6	2	+	-
7	2	-	+
8	2	+	+

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para estudo do tratamento químico do lodo de esgoto com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Variável		Nível (-)	Nível (+)
pH		2,0	5,0
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]		0,0	0,2
		Variáveis	
Experimento	Replicata	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	1	-	-
2	1	+	-
3	1	-	+
4	1	+	+
5	2	-	-
6	2	+	-
7	2	-	+
8	2	+	+

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

### 5.5.1 Percentual de umidade

O Percentual de umidade, assim como as demais análises relacionadas à Série de Sólidos foram realizadas com base no trabalho de Sonai (2012).

Esta análise tem como objetivo descobrir qual o valor representativo de umidade presente na amostra, através da diferença entre a massa inicial e após a secagem. Os alforjes necessários para a realização da prática foram previamente aquecidos a aproximadamente 105°C por um período de 1 hora e deixados em dessecador até atingir temperatura ambiente e em seguida, foram pesados.

As amostras do material imediatamente foram pesadas nos cadinhos previamente secos e permaneceram na estufa a 105°C em torno de 24 horas. Na sequência, levaram-se as amostras ao dessecador para serem resfriadas e posteriormente pesadas em uma balança analítica. A equação referente a obtenção do valor de umidade contida nas amostras e apresentada na Equação (7):

$$Umidade (\%) = \frac{m_{amostra\ inicial} - m_{amostra\ final}}{m_{amostra\ inicial}} \times 100 \quad (7)$$

### 5.5.2 Percentual de cinzas

Esta análise constitui-se em distinguir o material volátil das cinzas. As amostras foram incineradas em um forno mufla a temperatura de aproximadamente 700°C até atingirem a queima completa. A matéria volátil é considerada a perda de massa e as cinzas por sua vez, como resíduo fixo. O cálculo para obter o valor do percentual de cinzas e apresentado na Equação (8):

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_{\text{cadinho + resíduo seco}} - m_{\text{cadinho}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (8)$$

### 5.5.3 Percentual de matéria volátil

Para determinar o valor da matéria volátil seguiu-se a mesma etapa descrita anteriormente na análise de percentual de cinzas, e conforme mencionado, a matéria volátil é considerada a perda de massa da amostra. A equação relativa à obtenção da matéria volátil contida nas amostras e apresentada na Equação (9):

$$\text{Voláteis (\%)} = \frac{m_{\text{inicial (cadinho + amostra)}} - m_{\text{final (cadinho + amostra)}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (9)$$

### 5.5.4 Percentual de carbono fixo

Para determinar o valor do carbono fixo, somaram-se os valores encontrados do percentual de cinzas e matéria volátil, e este total foi subtraído de 100. Tal cálculo e apresentado na Equação (10):

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - (\text{Cinzas (\%)} + \text{Voláteis (\%)}) \quad (10)$$

### 5.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica utilizada para observar a superfície de um sólido, a qual fornece informações sobre a sua

morfologia e permite identificar elementos químicos da amostra (DEDAVID *et al.*, 2007).

Os equipamentos de MEV podem aumentar a imagem em até 300.000 vezes, permitindo assim a análise de características microestruturais de sólidos e a geração de uma imagem eletrônica com aparência tridimensional (DEDAVID *et al.*, 2007). A análise de MEV foi realizada no Laboratório da Universidade Federal do Paraná (UFPR) Setor Palotina.

### 5.5.6 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

O ponto de carga zero ocorre quando o pH na superfície do adsorvente é nulo, pois o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Desta maneira, este parâmetro indicará a carga da superfície do adsorvente, sendo que se o pH da solução for menor que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  a superfície da partícula possui carga positiva e se o pH for maior que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  a superfície possui carga negativa (DEOLIN, *et al.*, 2014).

O ponto de carga zero é o valor de pH no qual as cargas da superfície do lodo de esgoto são nulas após o período de agitação (ALDEGS *et al.*, 2008). Além disso, o ponto de carga zero é capaz de indicar alguns dados sobre as interações entre o adsorvente e a espécie química presente no processo (CARPINÉ, 2011).

O método utilizado para determinação do ponto de carga zero é o experimento dos 11 pontos, o qual foi adaptado de Zanella *et al.*, (2014). Este experimento foi realizado no Laboratório de Tratamento de Água e Efluentes da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Francisco Beltrão. Para a realização do mesmo, primeiramente misturou-se 50mg do adsorvente em 50mL de água, variando o pH em diferentes condições, são elas: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, o qual foi ajustado com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH). Após 24 horas de equilíbrio mediu-se novamente o pH e gerou-se um gráfico com pH final versus pH inicial. Em seguida observou-se a faixa na qual o pH é constante e o ponto de carga zero foi encontrado a partir da média desses pontos.

### **5.5.7 Espectrometria Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada baseada no trabalho de Sonai (2012). As determinações foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco. Esta análise teve como objetivo identificar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, ou seja, do lodo de esgoto, e relacioná-los com o processo de adsorção.

As posições das bandas nos espectros do infravermelho são apresentadas em número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (%T). O comprimento de onda obtido foi entre 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$  devido ser uma região característica de compostos orgânicos. Para saber quais grupamentos característicos estão presentes nas amostras, usam-se as bandas como indicativos. A leitura desta análise foi realizada com bases literárias em Lopes (2004). Portanto, o procedimento a ser adotado neste caso consta primeiramente em macerar pequenas parcelas do adsorvente em almofariz, que posteriormente foi misturada com Brometo de Potássio (KBr).

Em seguida esta mistura passou por homogeneização. Na seqüência, foi necessário produzir uma pastilha da amostra, na qual foi utilizada na leitura do aparelho espectrômetro FTIR.

### **5.5.8 Determinação dos grupos funcionais - Método de Boehm**

A determinação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado é muito importante, pois a adsorção é influenciada por esses grupos. Os quais podem ser identificados através do método de Boehm (SONAI, 2012).

O método de Boehm consiste em uma neutralização seletiva dos grupos ácidos da superfície do adsorvente utilizando bases de diferentes forças e dos grupos básicos utilizando solução de HCl (GUIMARÃES, 2006).

De acordo com Sonai (2012), para a realização deste teste deve-se considerar que:

- NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos;
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutraliza somente grupos carboxílicos e lactônicos;
- NaHCO<sub>3</sub> neutraliza apenas grupos carboxílicos.

O teste constituiu-se em colocar em quatroerlenmeyers de 250 mL cada 100mL das seguintes soluções a 0,1 N: hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>). Em seguida, adicionou-se 10 gramas de adsorvente e então os frascos são vedados e mantidos em agitação por 24 horas a 25°C em um *shaker*. Após isso, as amostras são filtradas e 10 mL de cada amostra é titulado em duplicata com HCl 0,1N ou NaOH padronizados .

## 5.6 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção do corante Vermelho Remazol foi realizada utilizando-se o melhor tratamento e o melhor pH avaliados até o momento.

Em erlenmeyers de 250 mL colocou-se 0,5 gramas de adsorvente e 50 mL da solução de corante Vermelho Remazol RR a 200mg/L, sendo o pH ajustado inicialmente para o melhor valor. Os erlenmeyers ficaram sob agitação constante a 100 rpm em um *shaker*, na temperatura de 25°C. Em tempos determinados de 10 min, 20 min, 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h, 6h, 8h, 24h, 36h, 42h e 48h foram coletadas uma alíquota da amostra, as quais foram filtradas e analisadas em um espectrofotômetro para posterior determinação da quantidade de corante adsorvida em função do tempo. Os dados encontrados foram ajustados a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

## 5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Assim como as cinéticas, as isotermas de adsorção foram realizadas com o melhor tratamento e o melhor pH determinados.

Realizaram-se os ensaios em bateladas, sendo que o procedimento consistiu em transferir 50 mL da solução de corante com concentrações de 0, 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg/L para erlenmeyers de 250 mL, os quais continham 0,5 gramas de adsorvente e foram mantidos em agitação a 25°C e 100 rpm por 24 horas. Em seguida, as amostras foram filtradas e alíquotas foram coletadas para a determinação da concentração final de corante nas mesmas.

Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes à caracterização do adsorvente tratado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M, bem como o resultado das análises realizadas com finalidade de avaliar qual o melhor pH e o tratamento químico entre líquido iônico e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que apresentou melhores respostas de remoção do corante Vermelho Remazol RR.

### 6.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Primeiramente realizou-se uma varredura espectrofotométrica UV-VIS, com comprimentos de onda variando de 190 a 1000 nm. A Tabela 3 expressa os valores dos picos de absorbâncias encontrados durante a varredura.

Tabela 3 - Tabela de picos de absorbância para solução de pH 3,80

Picos	$\lambda$ nm	Absorbância
1	236,5	0,767
2	288,5	1,020
3	366,5	0,232
4	368,5	0,234
5	372,5	0,233
6	514,0	0,745

Observa-se que o maior pico de absorbância ocorre no comprimento de onda de 288,5 nm. No entanto, o valor utilizado na construção da curva de calibração é o de 514 nm, visto que o mesmo encontra-se na faixa de raios visíveis (entre 500 e 600 nm).

Com os valores obtidos na leitura das absorbâncias obteve-se a curva de calibração e a equação da reta, ambos apresentados na Figura 5, as quais são utilizadas para a determinação de corante nas amostras, sendo que a mesma apresenta um coeficiente de correlação de 0,99, indicando que os dados ajustaram-se bem a uma reta.

A relação entre concentração de corante e absorbância está apresentada na Tabela 4.

Para fazer a solução aquosa de corante Vermelho Remazol RR 1000ppm aferiu-se o pH do mesmo e obteve-se pH 3,80. Visto que a solução encontrava-se em meio ácido não foi necessário ajustar o pH da solução, portanto utilizou-se este pH para realizar a varredura e gerar a curva de calibração.

Tabela 4 - Concentrações do corante x absorbâncias para a construção da curva de calibração pH 3,80

[corante] (mg/L)	Absorbância
2	0,033
4	0,098
6	0,158
8	0,199
10	0,252
15	0,415
20	0,511
30	0,760
40	1,024

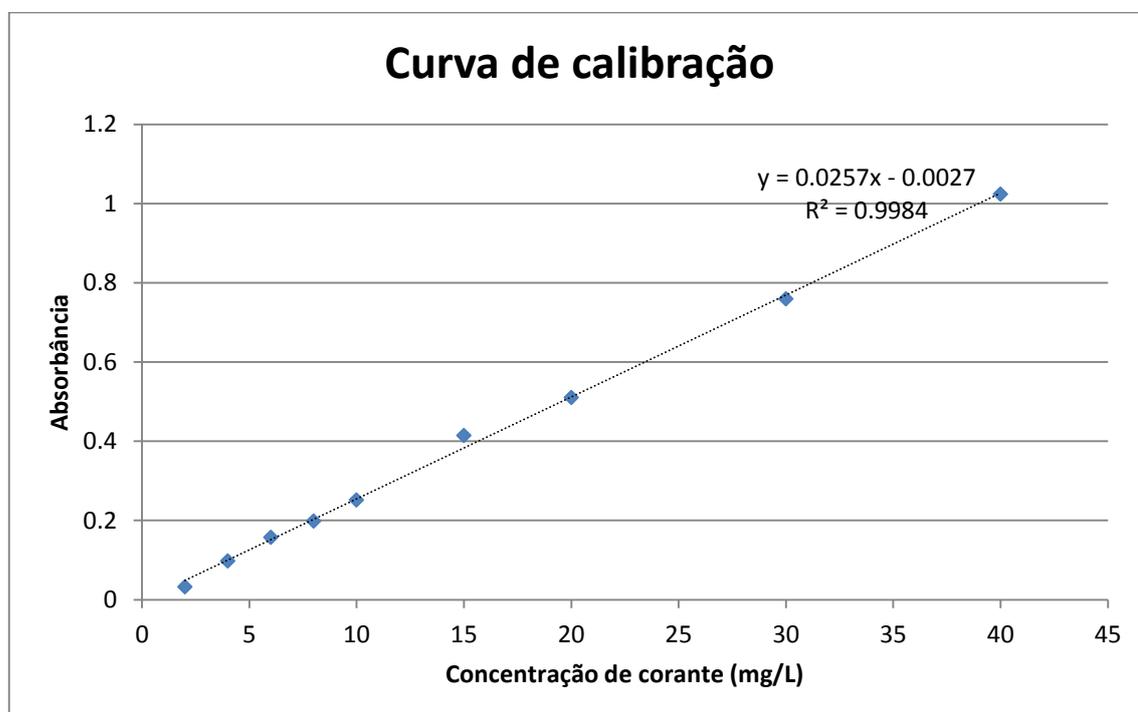


Figura 5 - Curva de calibração e equação da reta para as soluções de pH 3,80

## 6.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os resultados experimentais para remoção de corante Vermelho Remazol 200 mg/L utilizando o planejamento fatorial  $2^2$  está apresentado na Tabela 5 para lodo tratado termicamente a  $500^\circ\text{C}$  e tratado com líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato. Os resultados obtidos para os testes do tratamento químico com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 - Resultado do planejamento fatorial  $2^2$  para estudo da remoção do corante Vermelho Remazol RR utilizando lodo de esgoto doméstico tratado ou não quimicamente com líquido iônico 3-(1-metil-3-imidazolio) propanosulfonato

Variável	Nível (-)	Nível (+)	[corante] (mg/L)	Resposta (%Remoção)
pH	2,0	5,0		
[LI]	0,0	0,006		
	Variáveis			
Experimento	pH	LI		
1	-	-	89,47	55,27
2	+	-	126,47	36,77
3	-	+	90,93	54,53
4	+	+	143,40	28,30
5	-	-	89,80	55,10
6	+	-	123,13	38,43
7	-	+	87,93	50,03
8	+	+	145,40	27,30

Tabela 6 - Resultado do planejamento fatorial  $2^2$  para estudo da remoção do corante Vermelho Remazol RR utilizando lodo de esgoto doméstico tratado ou não quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Variável	Nível (-)	Nível (+)	[corante] (mg/L)	Resposta (%Remoção)
pH	2,0	5,0		
[ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ]	0,0	0,2		
	Variáveis			
Experimento	pH	$\text{H}_2\text{SO}_4$		
1	-	-	93,20	53,40
2	+	-	119,0	40,50
3	-	+	52,87	73,57
4	+	+	145,73	27,13
5	-	-	87,00	56,50
6	+	-	81,40	59,30
7	-	+	53,80	73,10
8	+	+	137,93	31,03

A variável pH da solução possuía dois níveis, o pH 2 o qual foi representado pelo nível (-) e o pH 5 pelo nível (+). As variáveis contempladas pelos tratamentos químicos com líquido iônico e com  $H_2SO_4$  também possuía dois níveis, o nível (-) que representou o material sem tratamento químico, ou seja, com 0 mol/L de líquido iônico e  $H_2SO_4$ , e o nível (+) foi representado pelo material tratado com líquido iônico a 0,006 mol/L e  $H_2SO_4$  a 0,2 mol/L.

A partir da Tabela 5 pode-se observar que as melhores condições para a remoção do corante Vermelho Remazol RR utilizando lodo de esgoto doméstico tratado ou não quimicamente com líquido iônico foram encontradas nos experimentos 1 e 5, onde o pH da solução era 2 (-) e o lodo de esgoto não havia recebido tratamento químico (-), neste caso, a remoção de corante foi aproximadamente 55%.

Entretanto, observou-se na Tabela 6 que para o planejamento experimental com lodo de esgoto tratado ou não quimicamente com  $H_2SO_4$ , as melhores condições para a remoção do corante Vermelho Remazol RR foram encontradas nos experimentos 3 e 7, e nestes experimentos o pH da solução era 2 (-) e o lodo havia recebido tratamento químico com  $H_2SO_4$  0,2 mol/L (+). A remoção de corante, neste caso, foi superior a 73%.

Através do gráfico de pareto para o planejamento com líquido iônico expresso na Figura 6, observa-se que o pH da solução foi a variável que apresentou maior influência sobre o processo de adsorção do corante. Entretanto, a interação entre o pH e o tratamento químico do lodo de esgoto também apresentaram influências significativas. Todos os efeitos situados a esquerda da linha  $p = 0,05$ , são considerados não significativos. Desta forma, observa-se que para um nível de confiança de 95%, todos as variáveis são significativas e, portanto podem interferir na adsorção de corante.

A superfície de resposta complementa tal interpretação, demonstrando que o pH 2 da solução, bem como o tratamento químico foram as variáveis que tiveram os resultados de adsorção mais satisfatórios (Figuras 8).

No trabalho de Sonai (2012), também observou-se que a maior remoção de corante ocorre quando o lodo é tratado quimicamente com  $H_2SO_4$  e com o pH da solução 2. No entanto, a porcentagem de remoção do corante *Reactive Red 2* (RR2) é de aproximadamente 99,44% nessas condições. Esta porcentagem de remoção reduz apenas 0,81% quando o pH varia de 2 para 7. Isso pode ser explicado pelo

fato das características físico-químicas do lodo serem bem distintas, visto que o mesmo é proveniente de uma indústria têxtil enquanto o lodo utilizado neste trabalho é um lodo doméstico, sendo este último caracterizado por grandes quantidades de matéria orgânica.

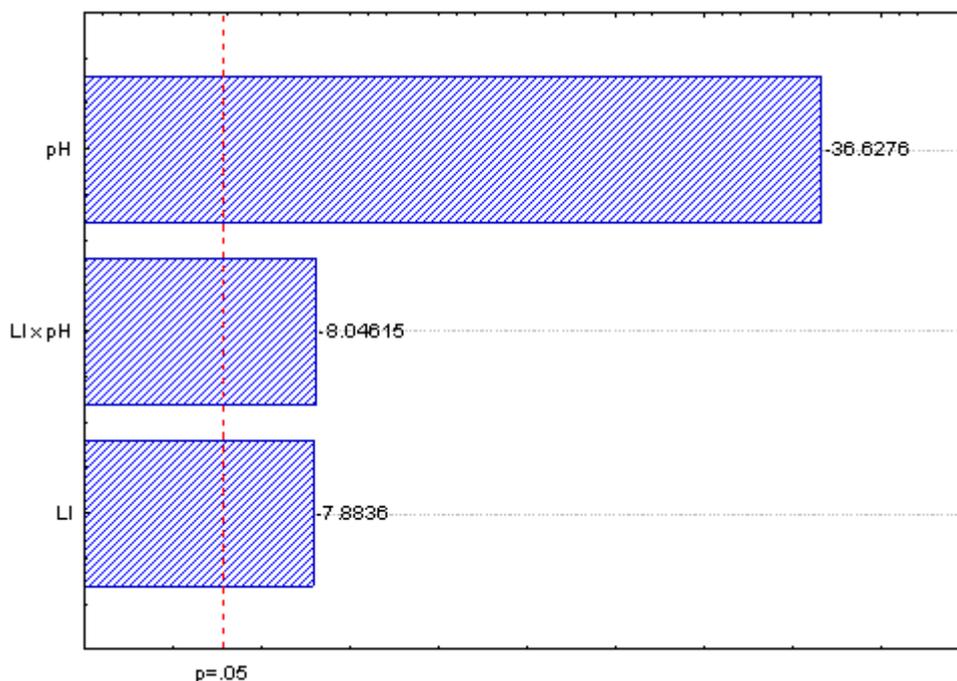


Figura 6 - Gráfico de Pareto dos efeitos para tratamento químico com líquido iônico

Para o planejamento experimental com tratamento químico com  $H_2SO_4$ , na Figura 7 representada pelo gráfico de Pareto, observa-se, considerando um nível de confiança de 95% que os efeitos pH e interação  $H_2SO_4$  x pH são significativos, podendo interferir na adsorção do corante. No entanto o efeito ácido sulfúrico unicamente, sem a combinação com o fator pH, não é significativo na adsorção.

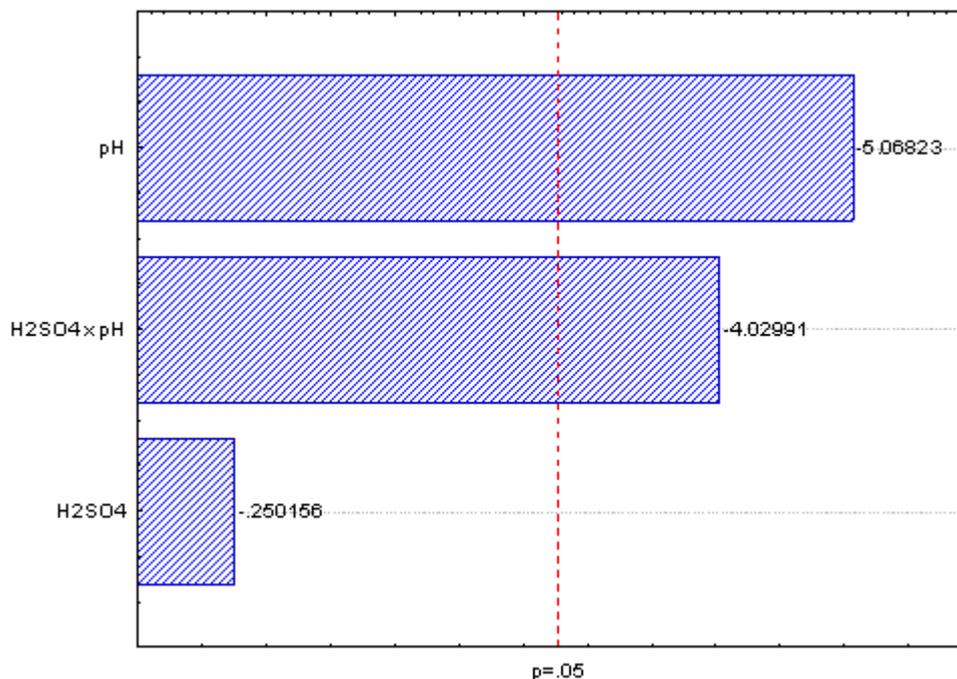


Figura 7 - Gráfico de Pareto dos efeitos para tratamento químico com  $H_2SO_4$

As Figuras 8 e 9 representam as superfícies de resposta para o tratamento químico com líquido iônico e as Figuras 10 e 11, utilizando  $H_2SO_4$ , e indicam quais variáveis apresentam maior significância na adsorção de corante. Os pontos situados nas áreas vermelhas escuras representam melhores resultados na remoção de corante e os pontos localizados nas áreas amarelas ou verdes possuem resultados menos satisfatórios.

Desta maneira, pela análise da superfície de resposta observa-se que para ambos os tratamentos o pH 2 apresenta resultados mais satisfatórios quando comparado ao pH 5. Sendo que para a superfície de resposta do tratamento com líquido iônico a variação do pH apresenta uma interferência maior na adsorção, pois uma variação do pH de 2 para 5 pode alterar a porcentagem de remoção de corante da área vermelha para a área verde. No entanto, se o adsorvente for tratado ou não com líquido iônico não haverá uma influência tão grande na porcentagem de remoção de corante, pois o mesmo continuará na área vermelha.

Entretanto, na análise de superfície do tratamento com  $H_2SO_4$  observou-se também que a maior porcentagem de remoção foi encontrada para maiores concentrações de  $H_2SO_4$  e menor pH. E a menor porcentagem de remoção situou-se entre maior concentração de  $H_2SO_4$  e pH 5.

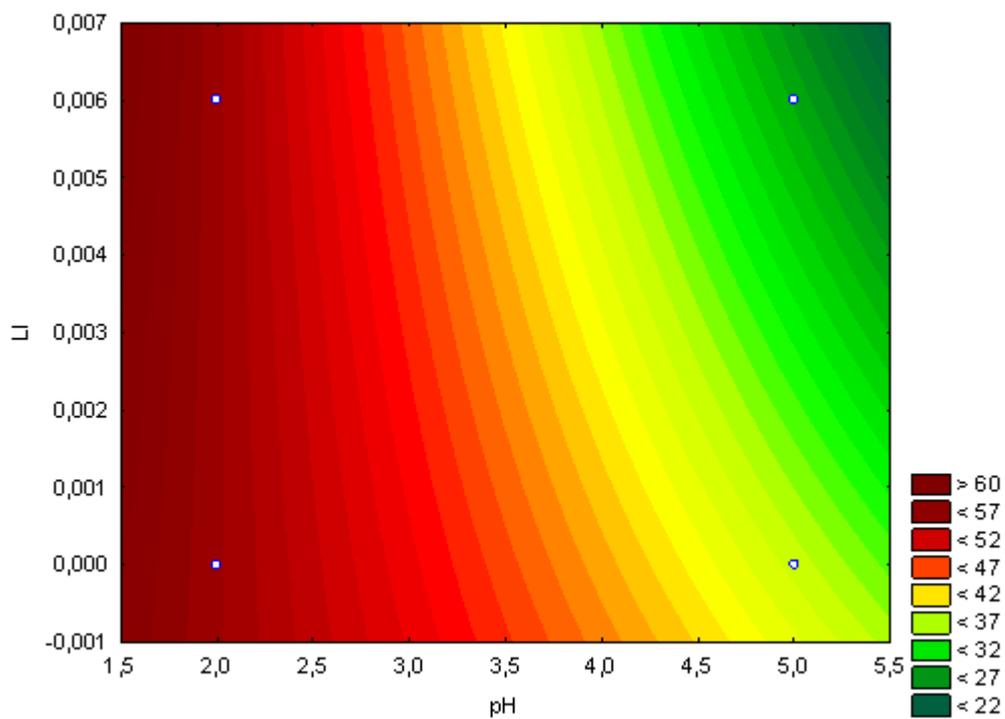


Figura 8 - Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico com líquido iônico

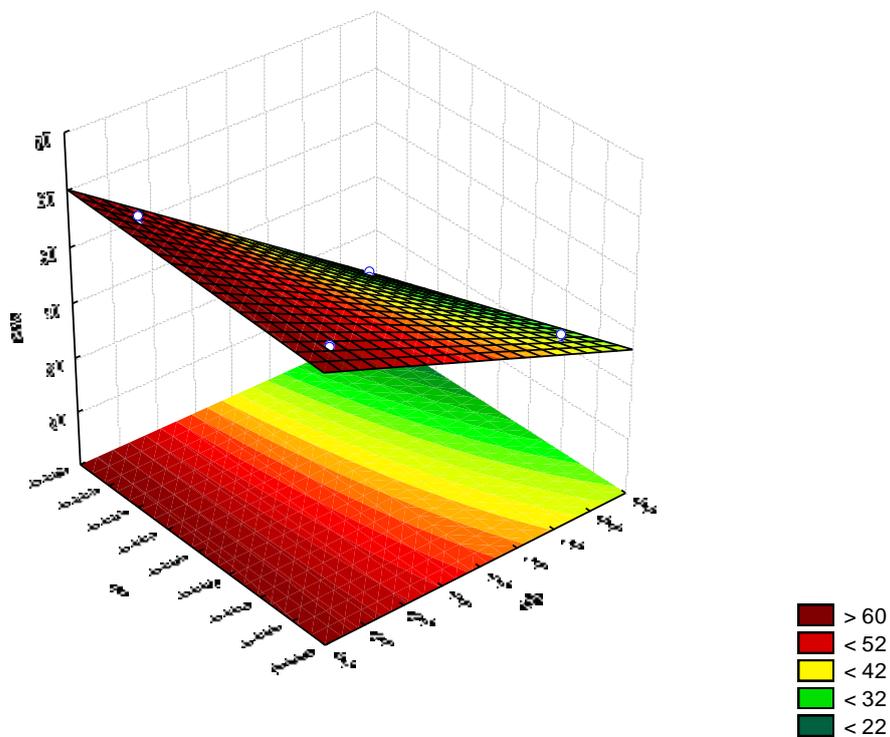


Figura 9 - Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico com líquido iônico

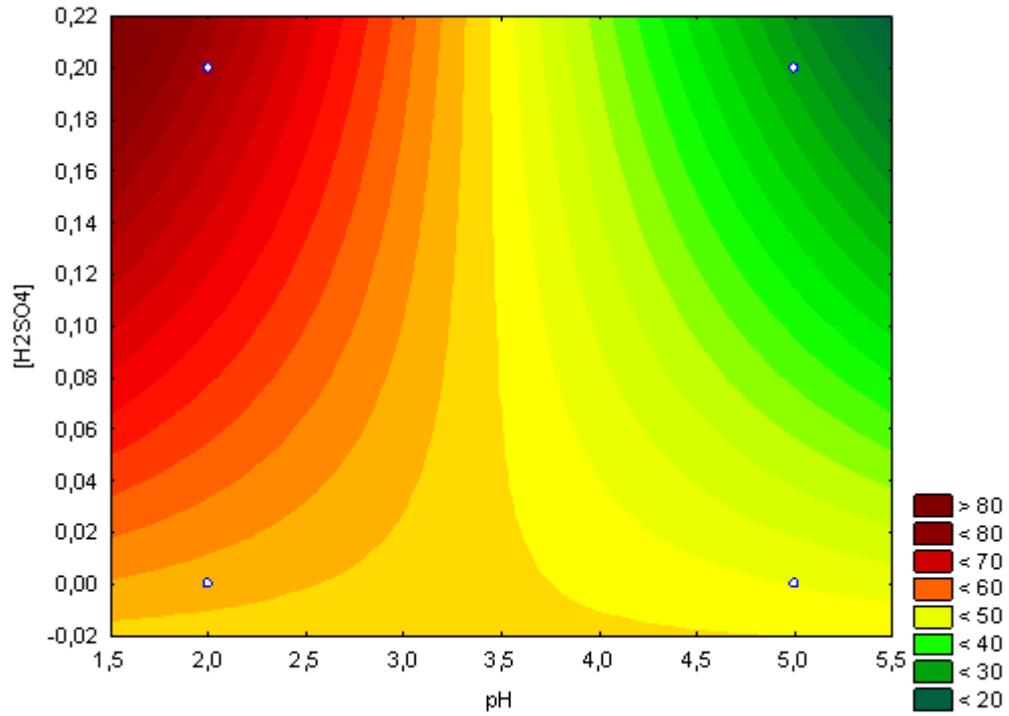


Figura 10 - Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico utilizando  $H_2SO_4$

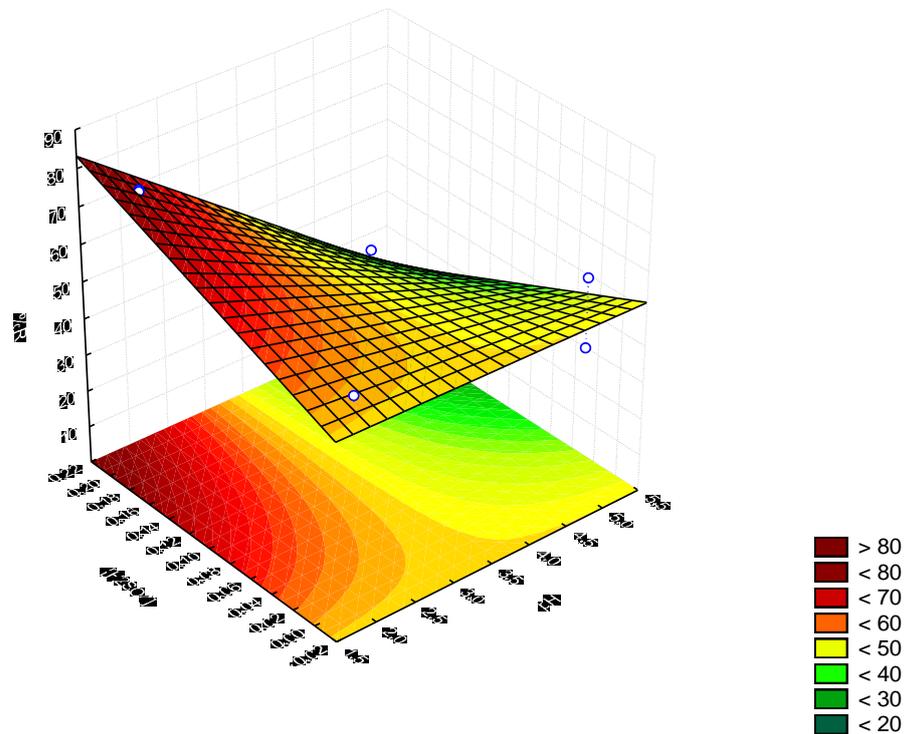


Figura 11 - Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico utilizando  $H_2SO_4$

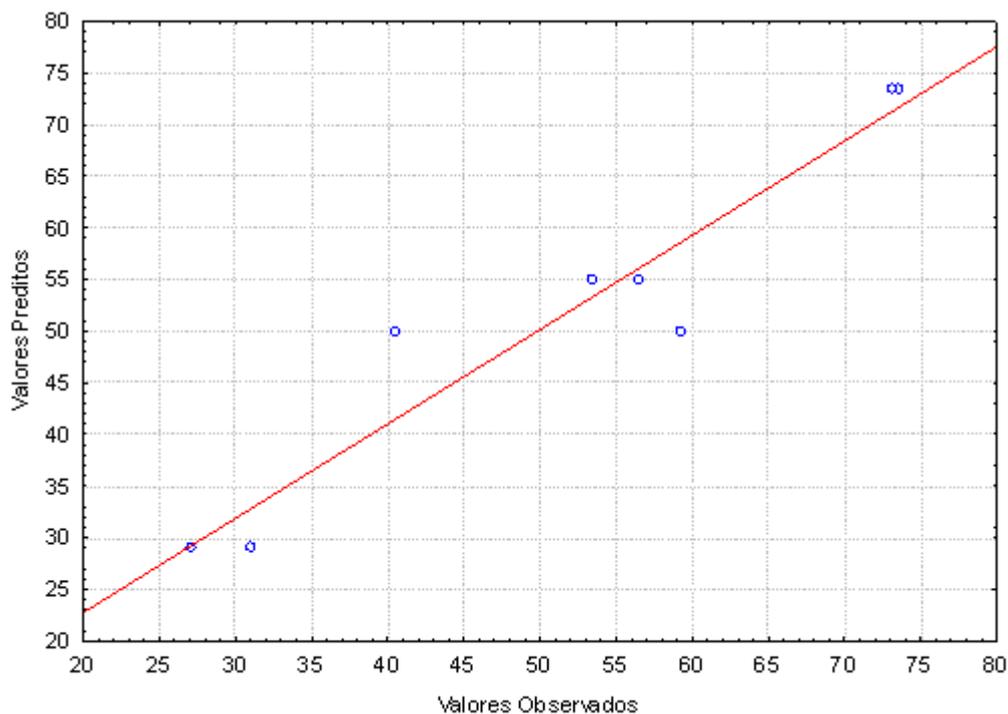


Figura 12 - Valores observados x Valores preditos para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico utilizando  $H_2SO_4$

A Figura 12 apresenta a comparação englobando os valores observados experimentalmente bem como os preditos pelo modelo estatístico ajustado para o lodo tratado quimicamente com  $H_2SO_4$ . Observa-se, pela análise da Figura, que em uma das duplicatas ocorreu uma discrepância entre os pontos, porém ao realizar uma média entre os mesmos, observa-se um bom ajuste do modelo, justificado pelo agrupamento de pontos próximos da reta. O mesmo ocorre ao realizar a média entre as demais duplicatas.

A Figura 13 por sua vez, apresenta a comparação entre os valores observados experimentalmente e os preditos pelo modelo ajustado para o tratamento com líquido iônico.

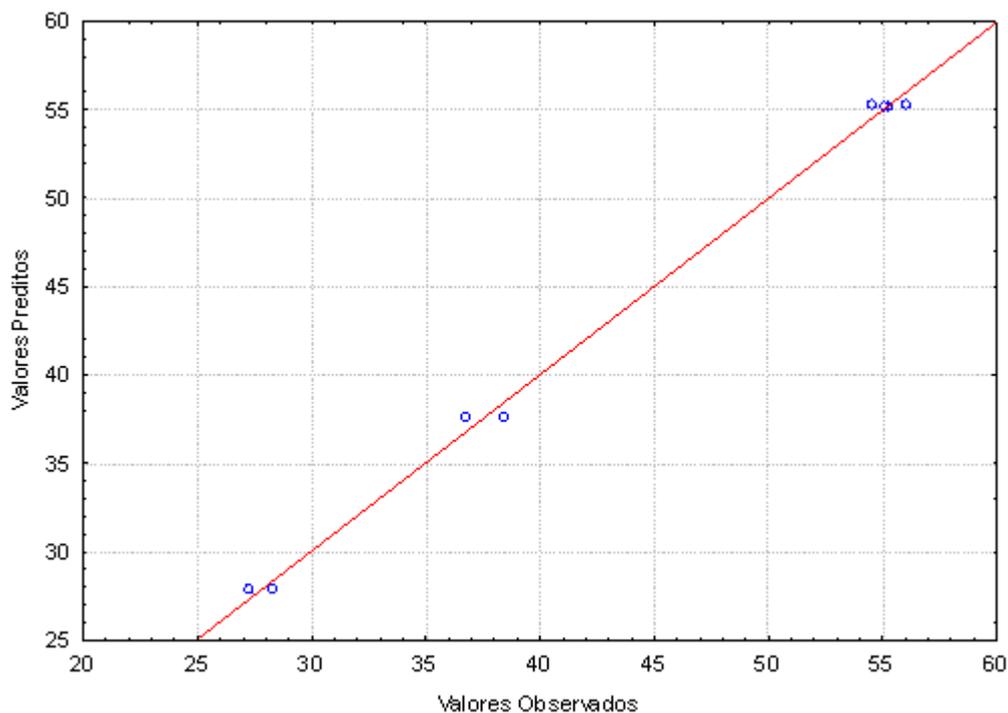


Figura 13 - Valores observados x Valores preditos para percentagem de remoção do Corante Vermelho Remazol RR com tratamento químico utilizando líquido iônico

Observa-se, um bom ajuste do modelo, apesar de duas duplicatas apresentarem praticamente os mesmos valores preditos e observados. Entretanto, o bom ajuste justifica-se pelo agrupamento dos pontos próximos à reta. Portanto, a partir dos dados estatísticos apresentados anteriormente, notou-se que o tratamento químico que apresentou a maior remoção de corante, foi o tratamento com  $H_2SO_4$ . E com isso, as demais análises foram desenvolvidas com o material tratado termicamente e quimicamente com  $H_2SO_4$  ajustando as soluções de corante a pH 2.

### 6.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

#### 6.3.1 Percentual de cinzas, umidade, material volátil e carbono fixo

Os resultados das caracterizações físico-químicas para o lodo de esgoto doméstico estão apresentados na Tabela 7. Os resultados para os adsorventes preparados por tratamento térmico a  $500^\circ C$  e tratamento químico com  $H_2SO_4$  0,2 M.

Tabela 7 - Resultados das análises de caracterização físico-químicas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<b>Análises</b>	<b>Físico-Químico (média) (%)</b>
<b>Umidade</b>	0,211
<b>Cinzas</b>	78,93
<b>Materiais Voláteis</b>	20,46
<b>Carbono Fixo</b>	0,610

A partir das análises de materiais voláteis e cinzas determinou-se, indiretamente, o percentual de carbono fixo presente na amostra.

O teor de umidade encontrado é de 0,211%, o que pode ser justificado pelo fato do adsorvente ter passado por um processo de pirólise, no qual houve a remoção da umidade da amostra. Conforme esperado, o adsorvente apresentou percentual de materiais voláteis menores, variando em torno de 20%, uma vez que estes passaram por tratamento térmico anteriormente.

Os teores de cinzas foram determinados na temperatura de 700°C e os valores encontrados, para o lodo de esgoto doméstico foram aproximadamente 78%. Este valor de cinzas encontrado, justifica-se também pelo fato do adsorvente já ter sido queimado anteriormente, e, portanto, parte da matéria volátil havia sido removida.

Comparando-se esses resultados encontrados com os valores obtidos no trabalho de Sonai (2012), para a caracterização físico-química do adsorvente produzido através de lodo biológico que também passou por tratamento térmico a 500°C e tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M observou-se valores de cinzas e matéria volátil aproximadamente 30% e 60% respectivamente. Comparando esses resultados com os obtidos neste trabalho, nota-se uma aproximação destes valores, apesar dos materiais adsorventes serem distintos. Justificam-se esses valores, uma vez que esses materiais passaram pelo mesmo tratamento térmico seguido pelo tratamento químico.

### 6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies dos adsorventes foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento possui um acessório conhecido como EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva por raios-X).

As Figuras 14 e 15 referem-se às micrografias obtidas por MEV para o lodo apenas tratado termicamente. Ambas as imagens permitem a visualização da estrutura porosa do lodo de esgoto em diferentes aproximações de imagem com um aumento de 500 e 4000 vezes, respectivamente.

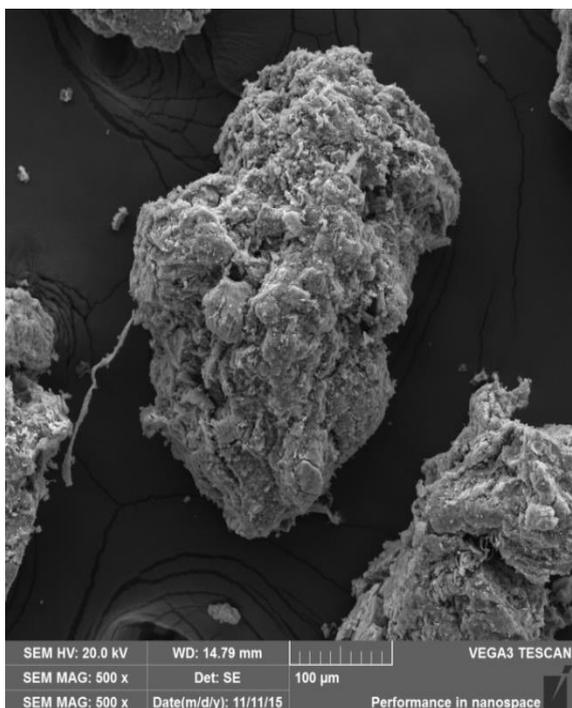


Figura 14 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado termicamente com ampliação de 500 vezes

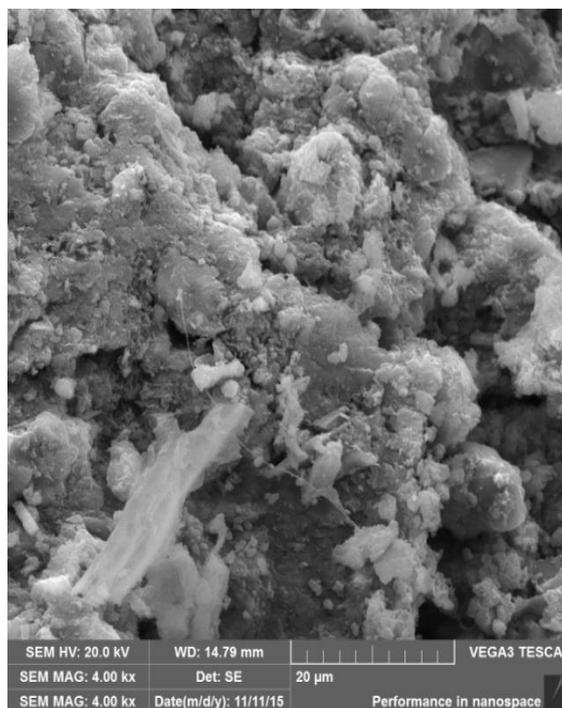


Figura 15 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado termicamente com ampliação de 4000 vezes

A microanálise por Espectrômetro de raios-X por Dispersão de Energia (EDS) é uma ferramenta de suma importância do MEV, utilizada para a caracterização das substâncias encontradas, pois permite a identificação dos elementos químicos e discriminação dos elementos presentes na amostra através de análises por área, pontual e em linha. Neste caso, a análise de EDS

foi realizada pontualmente, ou seja, os valores apresentados dos elementos químicos encontrados foram analisados somente onde a sonda do equipamento atinge.

No caso, para adsorvente tratado termicamente, verificou-se a presença de Carbono e Oxigênio, com valores aproximados de 37% e 43% respectivamente. Alumínio e Silício variaram em torno de 5% de cada composto e Ferro próximo a 7%.

As Figuras 16 e 17 apresentam a análise de MEV para o lodo de esgoto tratado quimicamente com  $H_2SO_4$ . As micrografias também foram ampliadas em 500 vezes (Figura 16) e 4000 vezes (Figura 17).

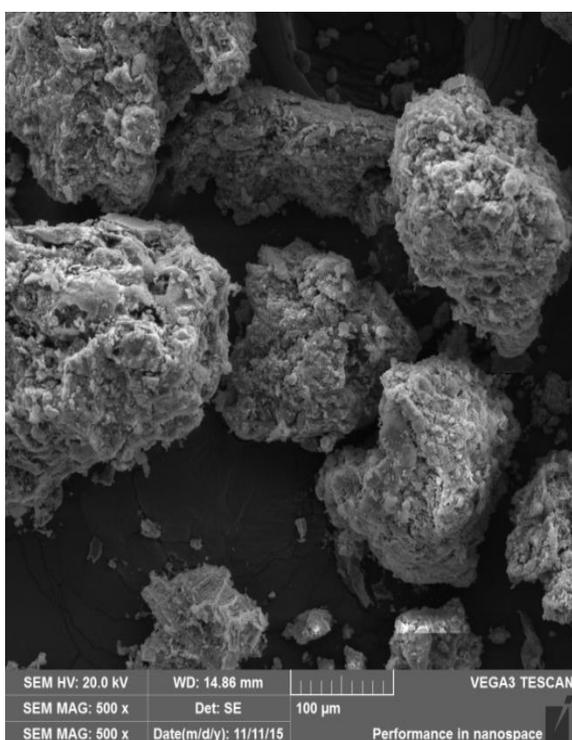


Figura 16 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com  $H_2SO_4$  com ampliação de 500 vezes

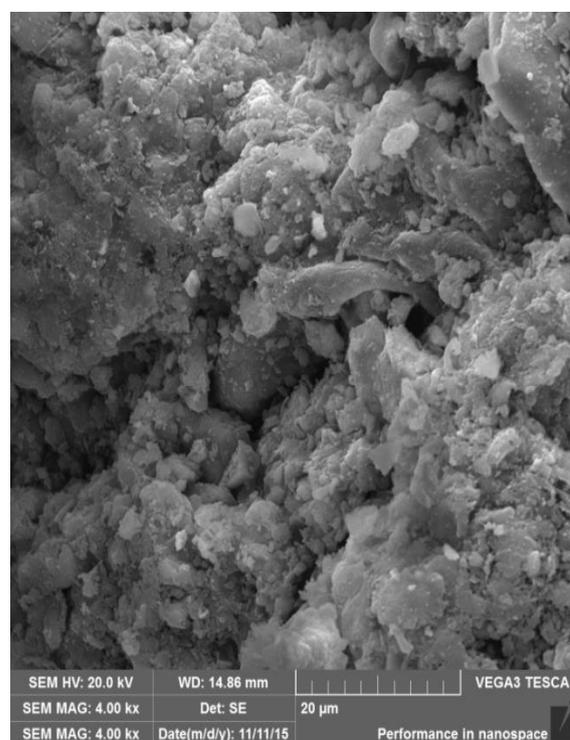


Figura 17 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com  $H_2SO_4$  com ampliação de 4000 vezes

Para o lodo de esgoto tratado quimicamente com  $H_2SO_4$ , pela análise pontualmente de EDS também verificou-se a presença de elevados teores de Carbono e Oxigênio, porém, com valores superiores de Carbono e inferiores de Oxigênio quando comparados ao adsorvente tratado termicamente. Neste caso,

próximo a 45% e 38%, respectivamente dos referidos compostos foram encontrados. Além de 7% de Silício, e em torno de 4% de Ferro e Alumínio.

As Figuras 18 e 19 demonstram as micrografias pela análise de MEV para o lodo de esgoto tratado quimicamente com líquido iônico. As lentes de ampliação utilizadas também foram em 500 vezes (Figura 18) e 4000 vezes (Figura 19).

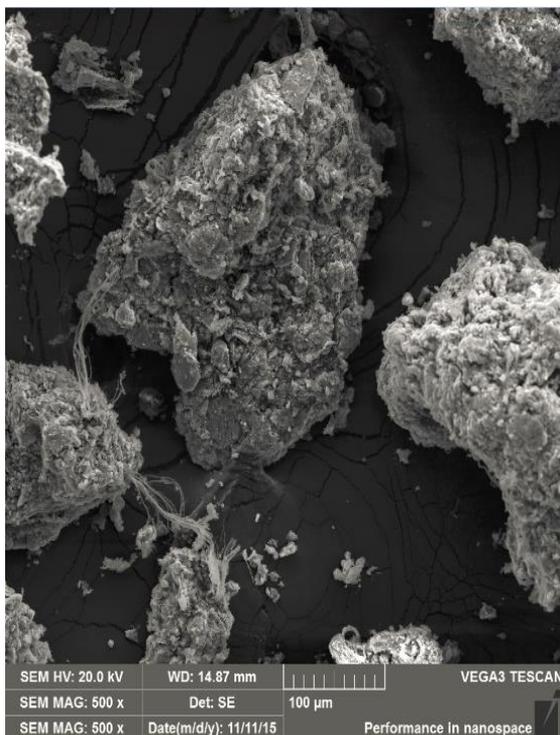


Figura 18 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com líquido iônico com ampliação de 500 vezes

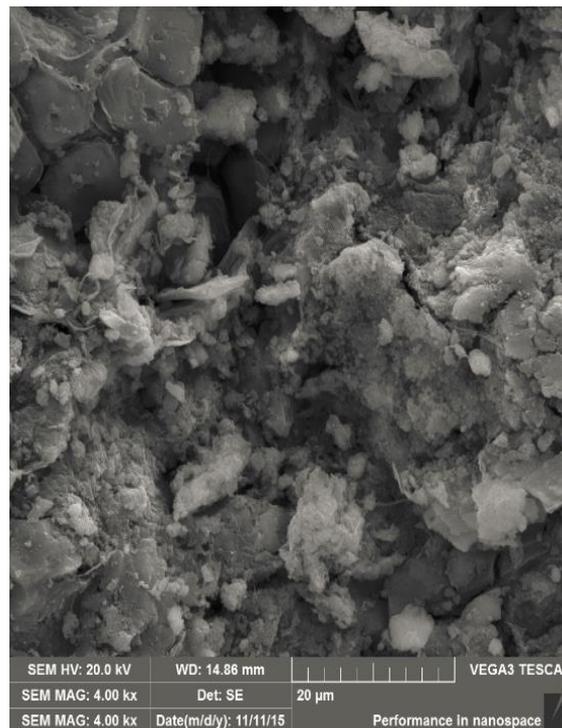


Figura 19 - Micrografia obtida por MEV para as partículas do lodo de esgoto doméstico tratado quimicamente com líquido iônico com ampliação de 4000 vezes

Para o lodo de esgoto tratado quimicamente com líquido iônico, pela análise pontualmente de EDS evidenciou-se também a presença de elevados teores de Carbono e Oxigênio, com 45% e 33%, respectivamente. Estão presentes também substâncias como Silício e Ferro, em torno de 7% cada, e aproximadamente 4% de Ferro.

A partir da visualização e comparação entre as imagens do MEV, notou-se que não há diferença significativa na estrutura porosa dos adsorventes apenas com tratamento térmico e realizando tratamento químico com  $H_2SO_4$  e líquido iônico. Tanto o adsorvente tratado termicamente quanto os tratados quimicamente apresentaram valores consideravelmente similares de Carbono e Oxigênio e aproximadamente 17% a 22% de outras substâncias, consideradas impurezas ao material.

### 6.3.3 Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Na Tabela 8 estão apresentados os valores obtidos de ponto de ponto de carga zero para o adsorvente preparado por tratamento térmico seguido de tratamento químico com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M.

Neste caso, nota-se que entre os pHs iniciais de 5 e 7, os pHs finais permaneceram em uma faixa onde pode considerar-se constante. Com isso, o ponto de carga zero para este caso, encontra-se aproximadamente em 5,3, o que indica que o tratamento químico realizado com ácido sulfúrico influenciou nas cargas da superfície. Pode-se dizer então que o adsorvente obtido apresenta caráter ácido. O resultado do ponto de carga zero apresenta-se na Figura 20.

Tabela 8 - Resultado das aferições de pH antes e após o período de agitação para o ponto de carga zero

<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
2,03	2,13
3,02	3,24
4,10	4,41
5,03	5,35
5,96	5,38
7,05	5,62
8,09	6,14
9,06	6,27
10,09	6,55
11,03	6,88
11,98	11,72

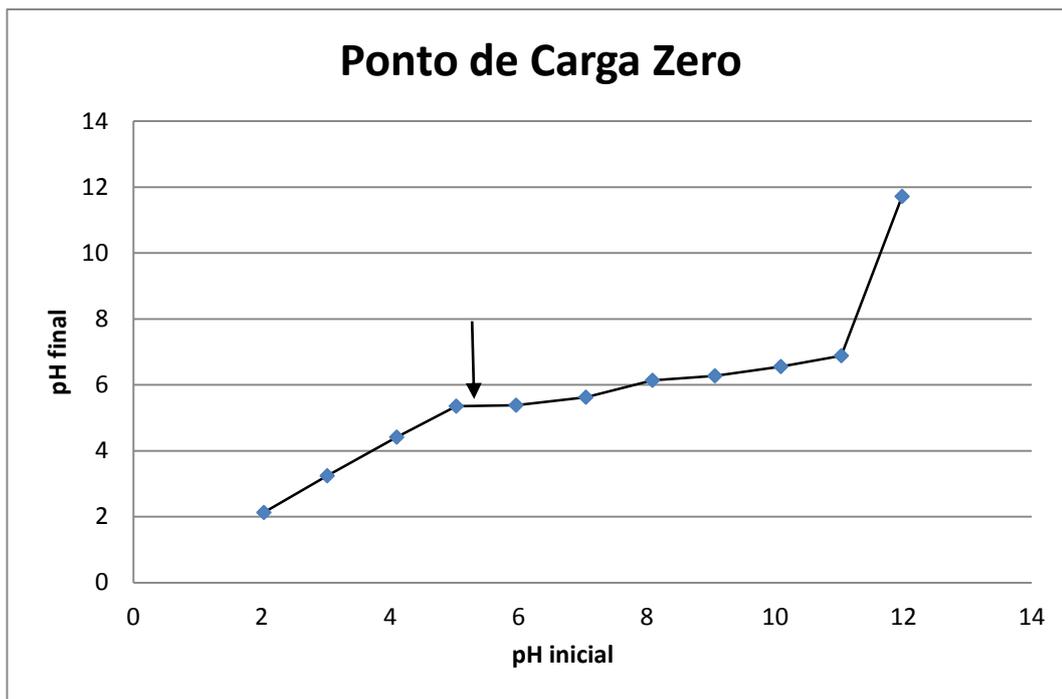


Figura 20 - Resultados das análises de ponto de carga zero para o lodo de esgoto doméstico como adsorvente

Os valores encontrados da análise de ponto de carga zero para o adsorvente tratado termicamente e quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M no trabalho de Sonai (2012), apresentou-se como  $\text{pH}_{\text{pcz}} = 4,0$  para o adsorvente biológico de efluente têxtil. Portanto, ambos os adsorventes apesar de divergirem em sua composição, apresentaram-se caráter ácido e estes valores indicam que o tratamento químico realizado contribuiu fortemente para a acidez dos adsorventes.

#### 6.3.4 FTIR

A análise de FTIR foi realizada utilizando o lodo de esgoto *in natura* sem nenhum tratamento.

A Figura 21 mostra a presença dos grupos funcionais  $\text{C} = \text{O}$  nas regiões abaixo de  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . Ainda na figura observa-se, na região entre  $3200$  e  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , a presença de amins primárias e secundárias. Na região abaixo de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  nota-se a presença dos grupos funcionais alcoóis ou fenóis. A interpretação das bandas

encontradas e seus respectivos grupamentos contidos na superfície do lodo de esgoto pela análise de FTIR foi baseada no trabalho de Lopes (2004).

A Tabela 9, apresenta os dados das principais bandas encontradas.

Pela análise do FTIR, na superfície do lodo de esgoto notou-se a presença de grupos C = O característico de ácidos carboxílicos; N – H, aminas primárias e secundárias; alcoóis e fenóis; C – H alcano.

O lodo de esgoto biológico *in natura* geralmente apresenta uma elevada quantidade de matéria orgânica, fazendo com que sua composição se torne muito heterogênea e diversas bandas sejam observadas. No entanto, comparando-se os resultados obtidos com o trabalho de Sonai (2012), observou-se que para o lodo biológico *in natura têxtil* foram encontradas bandas semelhantes como os grupos hidroxílicos de fenol, álcool, grupos carboxílicos e também um estiramento N – H.

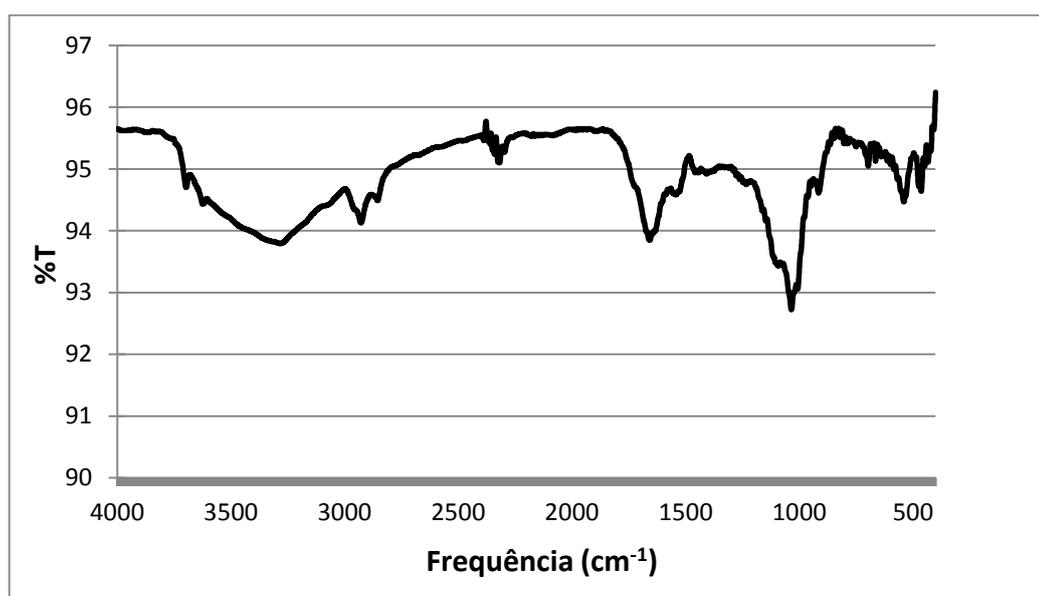


Figura 21 - Espectro de Infravermelho do lodo de esgoto

Tabela 9 - Grupos funcionais encontrados na superfície do lodo de esgoto

Regiões (cm <sup>-1</sup> )	Grupos funcionais	Referências
1800 – 1650	C = O Ácidos carboxílicos	Lopes (2004)
3500 – 3200	N – H Aminas primárias e secundárias	Lopes (2004), Sonai (2012)
1300 – 1000	Álcool ou fenol	Lopes (2004)
810 – 680	C – H fora do plano	Lopes (2004)
3000 – 2840	C – H Alcano	Lopes (2004), Sonai (2012)

### 6.3.5 Método de Boehm

Na Tabela 10 estão apresentados os grupos de superfície ácidos e básicos obtidos pelo Método de Boehm.

Tabela 10 - Resultado de titulação pelo método de Boehm

Amostras	Grupos funcionais						Total
	Acidez total	Ácidos carboxílicos e lactonas	Ácidos carboxílicos	Lactonas	Compostos fenólicos	Basicidade	
<b>Lodo de esgoto</b>	0,32	0,21	0,04	0,04	0	0,02	0,63

Observou-se a partir dos resultados que o adsorvente em estudo apresentou características ácidas, visto que os grupos funcionais obtidos em maior quantidade foram os ácidos totais e ácidos carboxílicos e lactonas.

Para os grupos funcionais de caráter básico, encontrou-se valor baixo, o que pode ser justificado, uma vez que o adsorvente passou pelo tratamento químico com ácido sulfúrico, o que promove a inserção ou aumento nos grupos ácidos sob a superfície do adsorvente. Portanto, confirma-se a partir desta análise o valor do ponto de carga zero encontrado,  $pH_{pcz}$  em torno de 5,3.

### 6.4 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção foi realizada com o adsorvente tratado termicamente e quimicamente com  $H_2SO_4$ . Realizaram-se testes de cinéticas de adsorção nos quais foram mantidas sob condições constantes a concentração inicial de corante a 200 mg/L e pH 2,0, o qual ocorreu a maior remoção de corantes no planejamento experimental. Alíquotas foram retiradas em tempos determinados e as leituras das concentrações foram realizadas em espectrofotômetro UV-VIS. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 22.

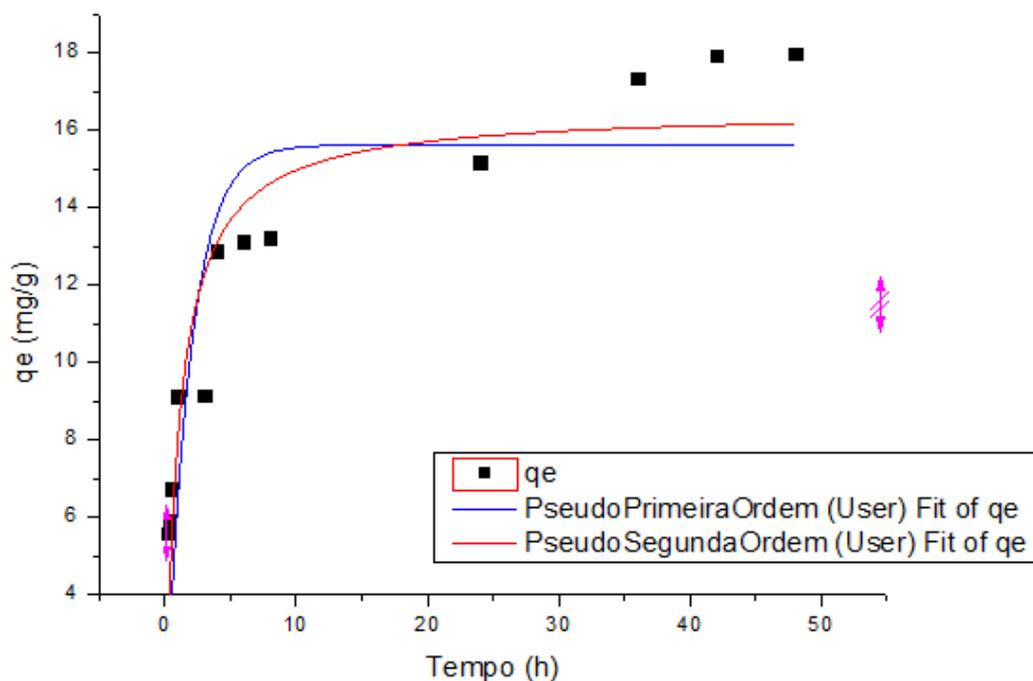


Figura 22 - Cinéticas de adsorção do corante no lodo de esgoto doméstico a pH 2 pelos ajustes de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem

As curvas obtidas para as cinéticas foram ajustadas nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda-ordem através do programa *Origin 8.0*.

Verificou-se que o equilíbrio é observado somente a partir das 44 horas de agitação. Evidenciou-se também que o aumento da capacidade de adsorção está relacionado com o aumento de tempo nas condições de agitação estabelecidas.

Tabela 11 - Parâmetros das cinéticas de adsorção pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem

Modelo	Parâmetros		
<b>Pseudo 1ª ordem</b>	$K_1$	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
	$1,079 \pm 0,368$	$14,821 \pm 1,000$	0,66
<b>Pseudo 2ª ordem</b>	$K_2$	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
	$0,072 \pm 0,024$	$16,340 \pm 0,908$	0,82

De acordo com os parâmetros relacionados na Tabela 11 para cinética de pseudo primeira-ordem, observa-se que o valor da capacidade máxima de adsorção varia em torno de  $14,821 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , na qual considera-se um baixo valor, tendo como base o obtido experimentalmente que foi de  $17,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Quanto aos parâmetros encontrados para a cinética de pseudo segunda-ordem, o valor de  $q_m$  ( $16,340 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) sugere alta adsorção e também indica grande capacidade do lodo em reter o corante.

Neste caso, observa-se na Figura 22 que a cinética de pseudo segunda-ordem descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais, em relação à adsorção de corante no lodo de esgoto doméstico, confirmando os resultados registrados na Tabela 11, observando o valor de ( $R^2$ ), que para este modelo apresentou 0,82 como valor do coeficiente. Além disso, a capacidade máxima de adsorção da cinética de pseudo segunda-ordem é maior.

Quando comparados os resultados com os valores obtidos no trabalho de Sonai (2012), para pH 2 percebe-se que mesmo ambos os dados estando ajustados ao modelo de pseudo primeira-ordem há uma grande diferença na capacidade máxima de adsorção, a qual chega a aproximadamente  $105 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Percebe-se também que o coeficiente  $R^2$  apresenta um valor de 0,99, enquanto o encontrado nos experimentos foi de 0,82.

## 6.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram realizadas com o adsorvente tratado termicamente e quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

As mesmas foram realizadas variando a concentração de corante em 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 400 mg/L. Os resultados foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich através do programa *Origin 8.0* apresentados na Figura 23.

Com os valores obtidos foi possível construir um gráfico da concentração de corante x capacidade de adsorção e então verificar qual a capacidade máxima de adsorção para ambos os modelos.

Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>		
<b>Langmuir</b>	$K_L$ (mg·L <sup>-1</sup> ) 0,173 ± 0,061	$q_m$ (mg·g <sup>-1</sup> ) 21,246 ± 1,795	$R^2$ 0,899
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (L·mg <sup>-1</sup> ) 5,471± 1,535	$N$ 3,574 ± 0,829	$R^2$ 0,824

De acordo com os parâmetros relacionados na Tabela 12 para a isoterma de Langmuir, observa-se elevado valor da capacidade máxima de adsorção (21,246 mg g<sup>-1</sup>), com alta energia de ligação do corante no lodo de esgoto ( $K_L$ ). O valor da energia de ligação demonstra que a maior parte dos sítios de adsorção é de alta afinidade pelo elemento, o que aumenta sua fixação no adsorvente, reduz a movimentação e disponibilização para o ambiente, corroborando com a questão significativa da importância em estudos ambientais (LINHARES *et al.*, 2009).

Quanto aos parâmetros encontrados para a isoterma de Freundlich (Tabela 11), o valor de  $K_F$  (5,471 L·mg<sup>-1</sup>) sugere alta adsorção de corante. Conforme Alcântara; Camargo (2001), o valor de  $n$  representa a estimativa do parâmetro de ajuste, e relaciona-se qualitativamente à distribuição de sítios energéticos.

Ainda segundo Tagliaferro *et al.*, (2011), o valor de  $n$  entre 2 e 10 indica se a adsorção é ou não favorável. No caso do adsorvente em estudo, o valor de  $n$  foi de 3,574, podendo-se considerar que a adsorção do corante no lodo de esgoto doméstico foi favorável quando ajustado ao modelo de Freundlich.

É possível verificar na Tabela 13, a porcentagem de remoção do corante a partir das concentrações iniciais do mesmo na realização da presente isoterma.

Tabela 13 - Remoção de corante Vermelho Remazol RR obtidas por meio da isoterma de adsorção

<b>[corante] inicial (mg/L)</b>	<b>[corante] final (mg/L)</b>	<b>Resposta (%Remoção)</b>
<b>10</b>	1,32	99,34
<b>50</b>	1,40	99,30
<b>100</b>	4,37	97,83
<b>150</b>	7,79	96,10
<b>200</b>	38,69	80,65
<b>250</b>	102,4	48,80
<b>300</b>	115,2	42,40
<b>400</b>	165,8	17,10

Neste caso, observa-se claramente na Figura 23 que o modelo de Langmuir descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais, em relação à adsorção de corante no lodo de esgoto doméstico, confirmando os resultados registrados na Tabela 11, tendo como base o maior valor de coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Ao considerar os resultados obtidos nesta análise, verificou-se que apesar de ambos os modelos serem adequados ao estudo de adsorção em questão, a isoterma de Langmuir proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais, por ser capaz de descrever melhor a adsorção do corante utilizando lodo de esgoto doméstico como adsorvente. Considerando, portanto, que a isoterma ajustou-se melhor ao modelo de Langmuir, pode afirmar que a adsorção é reversível, ocorre em monocamadas e que não há interação entre as moléculas do corante.

Porém, apesar do bom ajuste, observou-se que os valores do coeficiente de determinação apresentaram-se inferiores a 0,9. Portanto, em busca de resultados satisfatórios superiores a 0,9, sugere-se que sejam ajustados outros modelos de isotermas, como por exemplo Dubinin-Radushkevich e Temkin (KILIÇ *et al.*, 2013).

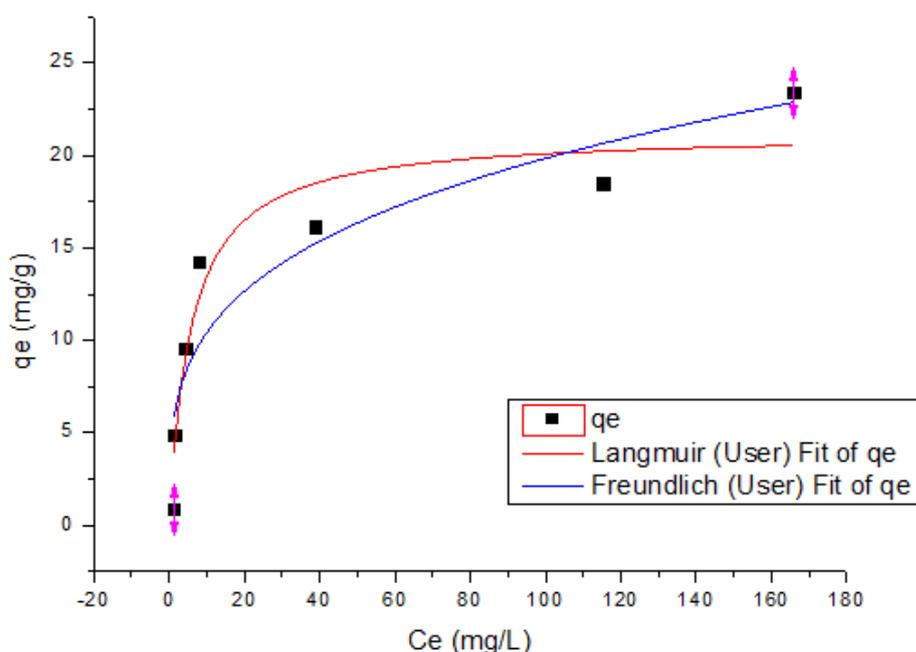


Figura 23 - Isotermas de adsorção do corante no lodo de esgoto doméstico a pH 2 pelos modelos de Langmuir e Freundlich

## 7. CONCLUSÃO

Com a realização deste estudo conclui-se que as melhores condições para remoção do corante Vermelho Remazol RR ocorreram quando o adsorvente foi tratado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,2 M) e solução de corante a pH2, apontando uma remoção superior a 73%.

Além disso, o gráfico de Pareto confirma para o adsorvente tratado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que os efeitos pH 2 e interação pH x  $\text{H}_2\text{SO}_4$  são significativos, considerando um nível de confiança de 95%. No entanto, somente o efeito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não é significativo. O mesmo pode ser observado nas superfícies de resposta, onde a maior porcentagem de remoção ocorre para a maior concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e o menor pH. Ocorreu uma reação intermolecular entre as superfícies do adsorvato e do adsorvente que favoreceu o processo de adsorção.

Os valores preditos e observados apresentaram que o modelo estatístico dos efeitos se ajustaram aos dados experimentais.

Determinou-se através da análise de FTIR que o adsorvente apresentou em sua superfície grupos carboxílicos, bem como aminas primárias e secundárias, alcoóis, fenóis e alcanos.

O adsorvente possui um teor de umidade de 0,211%, cinzas 78,93%, materiais voláteis 20,46% e carbono fixo 0,61%. E verificou-se que o ponto de carga zero do adsorvente foi aproximadamente 5,3.

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

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

O melhor mecanismo de ativação para o lodo de esgoto é o tratamento térmico, que aumentou a porosidade do adsorvente, seguido de tratamento químico com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e que é possível utilizar o lodo de esgoto como adsorvente para a remoção do corante Vermelho Remazol RR, aliando a eficácia do processo ao baixo custo de produção reaproveitando o rejeito das estações de tratamento de esgoto.

## REFERÊNCIAS

ALCANTARA, Marco Aurélio Kondracki de; CAMARGO, Otávio Antonio de. **Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos**. Scientia Agrícola, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 567-572, 2001.

ALDEGS, Yahya S.; ELBARGHOUTH, Musa I.; ELSHEIKH, Amjad H.; WALKER, Gavin M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16-23, 2008.

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**, v. 55, n. 3, p. 379-387, Piracicaba, 1998.

ALVES, Fernanda Cristina. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argila como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

ANDIA, Javier Paúl Montalvo. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0412179/CA CAP. 4 – Adsorção.

ARA, Nargish Jahan; HASAN, Md. Abu; RAHMAN, Mohammad Arifur; SALAM, Md. Abdus; ALAM A. M. Shafiqul. **Removal of Remazol Red from Textile Waste Water Using Treated Sawdust – Na Effective Way of Effluent Treatment**. Bangladesh Pharmaceutical Journal 16(1): 93-98, 2013.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF. nº92, p. 89, 16 maio 2011.

CAMARGO, Otávio Antonio de; ALCANTARA, Marco Aurélio Kondracki de. **Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos**. Scientia Agrícola, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 209-216, 2001.

CÂNDIDO, Ludmila Galdino. **Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica.** Uma nova formulação da teoria de Arrhenius. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Brasília, 2012.

CARPINÉ, Danielle. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna.** 2011. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CASTELLAN, G. W. **Físico-Química**, Rio de Janeiro (1973).

COUTINHO, R. M. C.; COUTINHO, A. L. O.; CARREGARI, L. C. **Incineração: Uma alternativa segura para o gerenciamento de resíduos sólidos.** 3<sup>rd</sup> International Workshop - Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brasil. 2011.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEOLIN, Mara Helen da Silva; FAGNANI, Héliida Monique Cardoso; ARROYO, Pedro Augusto; BARROS, Maria Angélica Simões Domellas de. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: VIII Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar, 2014, Maringá. **Anais eletrônicos.** Maringá: Editora CESUMAR, 2014.

DITTEERT, Ingrid M.; VILAR, Vitor J. P.; SILVA, Eduardo A. B. da; SOUZA, Selene M. A. Guelli U. de, SOUZA, Antônio Augusto de, BOTELHO, Cidália M. S.; BOAVENTURA, Rui A. R. **Adding value to marine macro-algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution.** Chemical Engineering Journal 193–194 (2012) 348–357.

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. **Vocabulário básico de meio ambiente.** Rio de Janeiro: Serviço de Comunicação Social da Petrobrás, 4<sup>a</sup> edição, mai. 1992.

FLECK, Leandro. **Aplicação do controle estatístico de processos ao tratamento de um efluente têxtil por eletrofloculação.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Medianeira, 2011.

FOUST S.A.; WENZEL A.; CLUMP W.C.; MAUS L.; ANDERSEM B.L. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

FREITAS, Alessandra Ferraiolo de. **Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, abr. 2005. p. 114.

FURUYA, E.G.; CHANG.H.T.; MIURA, Y.; NOLL, K.E. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. *Separation Purification Technology*, 11, 6978, 1996.

GODOY, Lucia Camilo de. **A logística na destinação de lodo de esgoto**. Revista v.2, n.1 – novembro, 2013.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações Unitárias 3º volume: separações mecânicas**. Edição do autor, 1980.

GUIMARÃES, Ivanete da Silva. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

KILIÇ, Murat; KIRBIYIK, Çisem; ÇEPELIOGULLAR, Ozge; PUTUN, Ayse E. **Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis**. *Applied Surface Science*. Volume 283. October, 2013. Pages 856-862.

KOEL, Mihkel. N. *Ionic liquids in chemical analysis*; CRC Press: Boca Raton, 2009.

LEAL, Carla Cristiane Andrade. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE. 2003.

LINHARES, Alves Lucília; FILHO, Fernando Barbora Egreja; OLIVEIRA, Cristiane. Valéria de; BELLIS, Vito Modesto de. **Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados**. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.44, n.3, p.291-299, 2009.

LOPES, Cintia Masuco. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação do pH.** 2009. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2009.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do Infravermelho.** *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

LOUREIRO, Lorena Frasson. **Avaliação da adsorção de herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água.** 2012. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

LUZ, Adriana Dervanoski da. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos.** 2012. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: 2012.

MAGDALENA, Carina Pitwak. **Adsorção de corante reativo Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia Similis*.** São Paulo, 2010.

MARTINS, Susian Christian. **Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa.** 2005. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

MELLIS, Estêvão Vicari. **Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto.** 2006. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.

MELLO, V. F. B; GAMA, J; FERREIRA, J. M, BARAUNA, O. S; JUCÁ, J. F. T; MOTTA SOBRINHO, M. A. **Estudo e caracterização de propriedades da argila smectita na remoção de corantes têxteis.** *Revista Matéria*, v. 18, n. 04, pp. 1467 – 1482, 2013.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Manual de gerenciamento de resíduos de serviços de saúde.** Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) – Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 182 p. (Série A. Normas e Manuais Técnicos).

MOCELIN, Cristiane. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MUCCIACITO, João Carlos. **Conceitos e Aplicações do carvão ativado**. Revista e Portal Meio Filtrante. Ano V – Edição nº 22. set - out 2006.

NUNES, J. A. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. 6ª ed. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade, 2012.

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

PEDROZA, M. M. *et al.* **Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão**. Revista Liberato. v.11, n.16, p. 89-188, jul/dez. 2010.

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

QUINTANA, Núria Rosa Glagliardi; CARMO, Maristela Simões do; MELO, Wanderley José de. **Lodo de esgoto como fertilizante: Produtividade agrícola e rentabilidade econômica**. Nucleus, v.8, n.1, abr. 2011.

RIO GRANDE DO SUL. Resolução nº 128, de 07 de dezembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. **Secretaria Estadual do Meio Ambiente**, 07 dez. 2006.

RODRIGUES, Ana Pacheli Heitmann. **Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando compósito magnético Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SANTOS, Ednaldo Ramos dos. **Caracterização química, microbiológica e toxicidade do lodo de esgoto da Estação Mangueira, Pernambuco, Brasil**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2009.

SCHIMMEL, Daiana. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa em carvão ativado comercial**. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SILVA, Ana Maria Ribeiro Bastos da. **Caracterização e avaliação do potencial de uso de lodos de estações de tratamento de esgoto doméstico da Região Metropolitana do Recife**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife: O Autor, 2001.

SILVA, Lauren Moraes da. **Avaliação da eficiência de sistema não convencional de esgotos sanitários e do impacto dos efluentes no corpo receptor**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), Santa Maria, 2003.

SILVA, Ariane Torquato da. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2005. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SONAI, Gabriela Gava. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corante de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

TAGLIAFERRO, Gerônimo V; PEREIRA, Paulo Henrique F; RODRIGUES, Liana Álveres; SILVA, Maria Lucia Caetano Pinto da. **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea**. Quim. Nova. Vol. 34. n. 1, 101-105, 2011.

USEPA, A Citizen's Guide to Thermal Desorption. Office of Solid Waste and Emergency Response. Publication EPA/542/F-01/003, 2001.

VASQUES, A. R; SOUZA, Selene M. A. Guelli U. de; WEISSENBERG, Letícia; SOUZA, A. A. Ulson de; VALLE, José A. Borges. **Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil**. Eng Sanit Ambient | v.16 n.3, 245-252. Florianópolis, 2011.

VASQUES, Andressa Regina; **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes**

**têxteis.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis, 2012.

ZANELLA, Odivan; HARO, Nathalia K; TESSARO, Isabel Cristina; FÉRIS, Liliana Amaral. **Avaliação da importância do potencial hidrogeniônico (pH), temperatura e tempo de contato na adsorção de sulfato em solução aquosa utilizando carvão ativado funcionalizado – um estudo de equilíbrio.** Porto Alegre, 2014.

ZOLA, Rafael Soares. **Estudo de Adsorção-Dessorção: Equação Cinética e Efeito Memória.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2007.