

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

BIANCA OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE ÁGUA DE REÚSO A PARTIR DA ADSORÇÃO DE
CORANTES EM LODO DE ESGOTO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO

2015

BIANCA OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE ÁGUA DE REÚSO A PARTIR DA ADSORÇÃO DE
CORANTES EM LODO DE ESGOTO**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Francisco Beltrão.

Orientadora: Prof. Dra. Fernanda Batista de Souza

Coorientadora: Prof. Msc. Denise Andréia Szymczak

FRANCISCO BELTRÃO

2015

TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

OBTENÇÃO DE ÁGUA DE REÚSO A PARTIR DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM LODO DE ESGOTO

por

BIANCA OLIVEIRA

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 15 horas, do dia 25 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. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Banca examinadora:

Marcelo Bortoli

Coordenador do Curso de
Engenharia Ambiental

Fernanda Batista de Souza

Professora Orientadora

Silvane Morés

Membro da Banca

Denise Andréia Szymczak

Professor Coorientadora

Denise Andréia Szymczak

Professora do TCC2

“A folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar aos meus pais e às minhas duas irmãs, por terem me ensinado a ser persistente, por estarem ao meu lado em todos os momentos, sempre incentivando a alcançar os meus objetivos.

À minha orientadora Prof. Dra. Fernanda Batista de Souza e coorientadora Prof. Msc. Denise Andréia Szymczak, pela oportunidade em desenvolver este trabalho, pela paciência e todo ensinamento passado tanto neste trabalho, quanto nas matérias ministradas.

Aos meus amigos, Elis Suzane Antes, Regiane Strapazzon, Izadora de Oliveira Soares, Bruno Henrique Tuchlinowicz, Lucas Gustavo Grosso, Maico Chiarelotto, Juan Camilo Restrepo, Vagner Monzani e Willian Felipe do Prado, pelos momentos que compartilhamos, pelo apoio durante estes anos na graduação e na vida.

Às minhas melhores amigas, Elis Crepaldi, Mariana Corrêa, Tamiris Mingori, Francielle Cechin, Carla Gabrielli Pasqualotto, pelo apoio durante o processo de realização deste trabalho e pela amizade pura e sincera construída desde o ensino fundamental.

À minha família, avós, tios e primos, por acreditarem no meu potencial e por me incentivarem a ser melhor a cada dia.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Francisco Beltrão, pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, da Universidade Federal de Santa Catarina pelo corante cedido.

À Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR, pelo lodo cedido.

Às minhas colegas de laboratório, Vitória Brocardo e Izadora Consalter, pela ajuda nas análises realizadas e por terem feito as horas no laboratório mais agradáveis.

À todos os outros colegas e professores que de alguma maneira contribuíram para a minha formação acadêmica.

Ame o teu ofício como uma religião, respeite suas convicções e as pratique de verdade, mesmo quando não tiver ninguém olhando. Milagres acontecem quando a gente vai à luta. (Sérgio Vaz, 2011).

RESUMO

OLIVEIRA, Bianca. **Obtenção de água de reúso a partir da adsorção de corantes em lodo de esgoto**. 2015. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2015.

A escassez e contaminação dos corpos hídricos são problemáticas ambientais, pois a água é um elemento essencial para todas as formas de vida. Um dos responsáveis pela contaminação deste bem é a indústria têxtil. O corante é um contaminante oriundo deste segmento, os corantes podem ser solúveis e não solúveis, por isto seu tratamento é complexo. Uma alternativa para a remoção deste é a utilização de adsorventes. Há alguns tipos de adsorventes como o carvão ativado zeólitas, sílica gel e alumina ativada. Porém, pelo elevado custo de alguns destes adsorventes, como o carvão ativado, buscou-se compostos alternativos. Uma opção é o lodo, proveniente das estações de tratamento de efluentes (ETEs). Este material é acessível e abundante, podendo-se tornar um problema nas ETEs. Portanto, a reutilização do lodo como o adsorvente só tem a contribuir com o meio ambiente. Para a produção do lodo como adsorvente duas etapas são essências, a pirólise e o tratamento químico. A pirólise tem por objetivo o aumento da área superficial, já o tratamento químico objetiva-se em ativar o composto para que a adsorção ocorra. Para ser ativado quimicamente, neste trabalho, foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e alúmen de potássio (5% m/m). Os tratamentos foram analisados estatisticamente, sendo o planejamento fatorial para ambos de 2^2 (fatores: tratamento químico e pH). Determinou-se então, que o tratamento mais eficaz na remoção do corante foi o lodo tratado quimicamente com ácido sulfúrico, a pH 2. Foram realizados experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção, onde os dados experimentais foram ajustados para modelos teóricos de cinéticas e isotermas de adsorção. Os dados experimentais obtidos para isoterma foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Utilizando o *software Origin* foram obtidas as curvas, valores de R^2 e os parâmetros de ambos os modelos, com isto, observou-se que o modelo o qual melhor se ajustou a adsorção foi o de Freundlich ($R^2 = 0,802$). Já para a cinética os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, onde, o melhor ajuste encontrado foi o de pseudo-segunda-ordem ($R^2 = 0,999$). Ao analisar a caracterização físico-química da superfície do adsorvente obteve-se que ela é ácida, pois o pH_{DCZ} encontrado foi 4,2 e os grupos funcionais presentes, foram em sua maioria, ácidos. Além da contaminação, outro problema encontrado na indústria é o volume elevado de água utilizada nos processos. Por isto, o reúso de água é uma alternativa a ser aplicada neste meio. Ao realizar as análises para a viabilidade ambiental e técnica de reúso, teve-se que o efluente tratado possui características as quais permite reutilizar a água no processo produtivo na indústria têxtil, mas apenas no processo de engomagem, desde que seja feito um ajuste de pH, pois o valor encontrado para o ferro e manganês na amostra não se adequa para os outros processos.

Palavras-chaves: Contaminação dos corpos hídricos. Tratamento alternativo. Remoção. Reutilização. Corantes

ABSTRACT

OLIVEIRA, Bianca. **Obtainment of water of reuse from the adsorption of dyes in sewage sludge**. 2015. 63p. Final Paper (Graduation) – Higher Course Environmental Engineering. Federal Technology University of Parana. Francisco Beltrão, 2015.

The scarcity and contamination of hydrous bodies are, because the water is an essential element for all types of life. One of the responsible for the contamination of the water is the textile industry. The dyestuff is a contaminant arising from that segment, that are dyestuff soluble and not soluble, because of that your treatment are complex. One alternative for the removal of this is the utilization of adsorbents. There are some types of adsorbents such as activated carbon zeolites, silica gel and activated alumina. However, because of the high cost of some adsorbents, like activated carbon, if search alternatives compounds. Another choice is the slime, from the effluent treatment plants (ETPs). That material this material is accessible and abundant, could become a problem on the ETPs. Therefore, the reuse of mud as adsorbent only have to contribute with an environment. For the production of the mud as adsorbent two essential steps, the pyrolysis and the chemical treatment. The objective of the pyrolysis it is increase in surface area. However, chemical treatment have the propose active the compost for adsorption happen. For to be active chemically activated, in this work, was used solutions of sulphuric acid ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and alumen of potassium (5% m/m). The treatments were analyzed aesthetically, and the factorial design for both 2^2 (factors: chemical treatment and pH). Was determined the treatment more efficient in the removal of mud chemically treated with sulphuric acid, pH 2. Kinetics and adsorption equilibrium experiments were performed, where the experimental data were fit to theoretical models isotherms and kinetics of adsorbing. The experimental data obtained for isotherms was adjusted to de models of Langmuir e Freundlich. Using the software Origin curves were obtained, values de R^2 and parameters de both models, with this, if observed that the Freundlich was the model witch that best adapted to the adsorbing ($R^2 = 0,802$). As for the kinetic the experimental results were adjusted to the models of pseudo-first-order and pseudo-second-order, where the best fit was found the pseudo-second-order ($R^2 = 0,999$). By analyzing the characterization physico-chemically the surface of the adsorbing if obtained it is acidic, because the pH_{pcz} found was 4,2 and the presentes grups functional was in the most part acids. Beyond the contamination, other problem found in the industry is the high volume of water using in the process. Because of that, the water reuse is alternative to be applied in this environment. When performing the analysis to the environmental and technical feasibility of reuse if had that the treated effluent possess features which allows you to reuse water production in the textile industry, but only in the ironing process, provided that pH adjustment is made, because the value found for the iron and manganese on the sample not suitable for others process.

Keywords: Contamination of water bodies. Alternative treatment. Removal. Reuse. Dyes.

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Classificação dos corantes de acordo com o uso têxtil	17
Quadro 2: Relação de cargas orgânicas específicas.	19
Quadro 3: Etapas e processos do tratamento de efluentes.....	22
Quadro 4: Diferenças entre adsorção física e química.....	23
Quadro 5: Características do Corante Amarelo Remazol GR	35
Quadro 6: Grupos funcionais referentes aos comprimentos de onda encontrados na superfície do lodo de esgoto.	51
Tabela 1: Estimativa do grau de fixação por classe de corante.	20
Tabela 2: Padrões e limites para lançamento do efluente.	20
Tabela 3: Requisitos de qualidade pra água de uso industrial.	32
Tabela 4: Matriz do planejamento fatorial 2 ² para estudo do tratamento térmico e químico do lodo de esgoto com alúmen de potássio.....	41
Tabela 5: Matriz do planejamento fatorial 2 ² para estudo do tratamento térmico e químico do lodo de esgoto com H ₂ SO ₄	41
Tabela 6: Planejamento fatorial 2 ² para estudo do tratamento químico com H ₂ SO ₄ , com as respostas de %Remoção (%R) e Concentração final ([Ce]) do Corante Amarelo Remazol GR 200 mg/L, λ = 412 nm.	45
Tabela 7: Planejamento fatorial 2 ² para estudo do tratamento químico com Alúmen de Potássio, com as respostas de %Remoção (%R) e Concentração final ([Ce]) do Corante Amarelo Remazol GR 200 mg/L, λ = 412 nm.	45
Tabela 8: Resultados da Análise de variância – ANOVA para nível de significância de 5%.	46
Tabela 9: Resultados da Análise de variância – ANOVA para nível de significância de 5%.	46
Tabela 10: Resultados das análises físico-químicas realizadas para o lodo tratado quimicamente com ácido sulfúrico e lodo in natura.	48
Tabela 11: Caracterização química do material adsorvente.....	52
Tabela 12: Elementos encontrados no lodo tratado termicamente e lodo tratado termo e quimicamente.	54

Tabela 13: Parâmetros obtidos pelas cinéticas de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para remoção do corante amarelo remazol GR (500 mg/L).	55
Tabela 14: Parâmetros obtidos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich para remoção do corante amarelo remazol GR.....	58
Tabela 15: Resultados das análises para o reúso.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo do processo de redução do corante á cuba com ditionito de sódio.	17
Figura 2: Representação esquemática de isotermas.	24
Figura 3: Estrutura Química do Corante Amarelo Remazol GR.....	35
Figura 4: Curva de calibração para concentração de corante Amarelo Remazol GR (mg·L ⁻¹) em pH 2, $\lambda = 412$ nm.....	43
Figura 5: Curva de calibração para concentração de corante Amarelo Remazol GR (mg·L ⁻¹) em pH 5, $\lambda = 411$ nm.....	44
Figura 6: Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Amarelo Remazol GR em adsorvente tratado com ácido sulfúrico.....	47
Figura 7: Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Amarelo Remazol GR com tratamento químico sendo o alúmen de potássio.	47
Figura 8: Resultado da análise ponto de carga zero. A flecha indica o pH _{pcz}	50
Figura 9: Espectro de Infravermelho do lodo de esgoto <i>in natura</i> seco a 80°C.....	51
Figura 10: Micrografias para o lodo tratado termicamente a) aumento de 500 vezes, b) aumento de 4000 vezes.	53
Figura 11: Micrografias para o lodo tratado termicamente e quimicamente com ácido sulfúrico: a) aumento de 500 vezes, b) aumento de 4000 vezes.	53
Figura 12: Micrografias para o lodo tratado termicamente e quimicamente com alúmen de potássio: a) aumento de 500 vezes, b) aumento de 4000 vezes.....	54
Figura 13: Ajuste linear cinético para os dados experimentais utilizando o modelo de pseudo-primeira-ordem. Concentração do corante 500 mg/L, a pH 2.....	56
Figura 14: Ajuste linear cinético para os dados experimentais utilizando o modelo de pseudo-segunda-ordem. Concentração do corante 500 mg/L, a pH 2.....	56
Figura 15: Isoterma de adsorção do corante amarelo remazol GR.....	57

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 CORANTES	15
3.1.1 Classificação dos corantes	16
3.1.2 Toxicologia	18
3.2 EFLUENTE TÊXTIL	18
3.2.1 Legislação para Efluentes	20
3.2.2. Tratamento do Efluente	21
3.3 ADSORÇÃO	23
3.3.1 Isotermas de Adsorção	24
3.3.1.1 Isoterma de Langmuir	25
3.3.1.2 Isoterma de Freundlich	26
3.3.2 Cinética de Adsorção	26
3.3.2.1 Cinética de pseudo-primeira ordem	27
3.3.2.2 Cinética de pseudo-segunda ordem	28
3.4 ADSORVENTES	29
3.5 LODO COMO ADSORVENTE	29
3.6 ÁGUA DE REÚSO	31
4 MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	33
4.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	33
4.2.1 Tratamento Térmico	34
4.2.2 Tratamento Químico	34
4.2.3 Preparo das Soluções	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO	36
4.3.1 Análises Físico – Químicas	36
4.3.1.1 Teor de umidade	36
4.3.1.2 Teor de cinzas	36
4.3.1.3 Teor matéria volátil	37

4.3.1.4 Teor de carbono fixo.....	37
4.3.1.5 Ponto de Carga Zero.....	37
4.3.1.6 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.3.1.7 Grupos Funcionais – Método de Boehm	38
4.3.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	39
4.4.1 Curva de calibração.....	39
4.4.2 Avaliação dos Tratamentos Químicos	40
4.4.3 Cinéticas de Adsorção.....	41
4.4.4 Isotermas de Adsorção.....	42
4.5 VIABILIDADE PARA REÚSO.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO	43
5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA OS TRATAMENTOS DO ADSORVENTE	44
5.3 ANÁLISES IMEDIATA	48
5.4 PONTO DE CARGA ZERO	49
5.5 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR	50
5.6 GRUPOS FUNCIONAIS – MÉTODO DE BOEHM.....	52
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	52
5.8 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	55
5.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	56
5.10 VIABILIDADE PARA REÚSO	58
6 CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A qualidade e quantidade de água disponível são problemáticas ambientais as quais estão em foco, pois essa substância é essencial nos processos industriais, na saúde dos seres vivos e na dinâmica da Terra. A contaminação dos corpos hídricos por compostos químicos é um fator preocupante, isto levou a legislações mais rigorosas e a busca de novas tecnologias para tratar os resíduos gerados nas indústrias.

Um dos contaminantes dos corpos hídricos é o corante utilizado na indústria têxtil. Este pode ter características prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano. E quando não tratado adequadamente pode ser causador de sérios problemas ambientais (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

Para tratar o efluente deste tipo de indústria são utilizadas algumas técnicas para a remoção do corante, como os processos de adsorção. Este processo baseia-se no princípio de que uma superfície sólida ao entrar em contato com uma solução aquosa tende a acumular em sua superfície moléculas do soluto, isto ocorre devido ao desequilíbrio de forças superficiais existentes (VILAR, 2006).

Segundo Moreira (2010), os adsorventes mais utilizados comercialmente, devido às suas elevadas áreas superficiais, são: carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada. Porém, pelo elevado custo de algum destes adsorventes, como o carvão ativado, buscou-se compostos alternativos. Uma opção é o lodo, proveniente das estações de tratamento de efluentes (ETEs). Este material é acessível e abundante, podendo-se tornar um passivo ambiental nas ETEs, pois como é gerado em grandes quantidades todos os dias, seu volume é elevado. Portanto, a reutilização do lodo como o adsorvente pode se tornar um ativo ambiental. A composição deste depende das características sociais e econômicas da população, assim como o nível de industrialização da região (MOCELIN, 2007).

Para a produção do lodo como adsorvente duas etapas são essenciais, a pirólise e o tratamento químico. A pirólise tem por objetivo a obtenção de produtos com melhores propriedades e densidade energética elevada, já o tratamento químico objetiva-se em ativar o composto para que a adsorção ocorra (MOCELIN, 2007).

No processo produtivo na indústria têxtil há outro fator a ser considerado, o alto consumo de água, o qual varia entre 50 a 100 L/ kg. Isto contribuí significativamente no volume final de efluente gerado (KIRAN-CILIZ, 2003).

Para reduzir o consumo de água e dar um destino melhor ao efluente da indústria uma alternativa é o reúso de água. Essa opção visa a redução no consumo de recursos naturais, redução do volume de efluente produzido e redução dos custos das parcelas dos volumes de captação, dessa forma, possibilita que as aspirações por uma melhor qualidade de vida sejam atingidas. Porém, para que seja praticado o reúso, a água utilizada nos processos de beneficiamento, após ser tratada, deve estar dentro dos padrões de qualidade aceitáveis. O reúso de água tem como vantagem, por exemplo, a redução no consumo de recursos naturais, reduz o volume de efluente gerado e redução dos custos das parcelas dos volumes de captação (FEAM, 2014; MIERZWA, 2002).

Ao decorrer deste trabalho serão apresentados os tratamentos físicos e químicos para a obtenção de adsorvente utilizando o lodo de esgoto, será determinado, a partir do planejamento experimental, qual é o mais eficaz para a remoção do corante. A partir do tratamento mais eficaz, será caracterizada a superfície deste adsorvente físico-quimicamente, e utilizará modelos de isotermas e cinéticas de adsorção, para determinar quais melhores se ajustam ao processo. Por fim, será apresentada a viabilidade de reúso na indústria têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização do lodo de esgoto como adsorvente para a remoção de corante sintético presente em efluente oriundo da indústria têxtil. E avaliar a viabilidade ambiental e técnica de reúso da água tratada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar o tratamento térmico e químico do lodo de esgoto para que seja utilizado como adsorvente;
- Caracterizar a superfície do adsorvente através de análises físico-químicas;
- Analisar a eficiência do adsorvente para a remoção do corante;
- Definir qual o melhor tratamento químico para utilizar o lodo de esgoto como adsorvente, a partir de análise estatística;
- Verificar como o adsorvente se comporta em soluções aquosas com corante a diferentes pH;
- Aplicar diferentes isotermas de adsorção e verificar qual descreve os resultados experimentais de forma mais adequada;
- Obter parâmetros cinéticos a partir da aplicação de ajustes cinéticos aos dados experimentais; e
- Avaliar a viabilidade ambiental e técnica para o reúso na indústria.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção serão apresentadas as características físico-químicas dos corantes oriundos da indústria têxtil, os problemas do efluente têxtil relacionados ao meio ambiente. Também será abordado o processo de adsorção, os adsorventes mais utilizados e os alternativos, o lodo como adsorvente, os tratamentos (térmico e químico) os quais são realizados para que este uso seja possível, e os mecanismos de adsorção. Por fim, haverá uma revisão a cerca do reúso de água industrial.

3.1 CORANTES

Os corantes são utilizados em larga escala em vários ramos da indústria, alimentícia, têxtil, cosmética e papel entre outras. Há indícios do uso de corantes para tingimentos de roupas nas tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500 a.C. Durante séculos foram utilizados os corantes naturais, oriundos de vegetais, insetos, moluscos e minerais. Mas se fez necessário a busca por corantes sintéticos. Então no ano de 1856, o inglês William H. Perkin sintetizou o primeiro corante sintético (malva). A partir deste marco, foram sintetizados mais de 10 mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil (SONAI, 2012; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

A estrutura dos corantes é complexa, pode envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. Por serem compostos complexos, muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química, por isso, a nomenclatura química usual raramente é usada, preferindo-se utilizar os nomes comerciais. O *Colour Index* (CI), publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists* (AATCC) e da *Society of Dyers and Colorists* (SDC), contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes comerciais (ABIQUIM, s/d; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

3.1.1 Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de maneiras distintas, porém são classificados geralmente de acordo com sua estrutura química, método de fixação e grupo cromóforo (-N=N-) existente (SONAI, 2012).

Pelo método de fixação, os corantes são classificados, segundo Guaratini e Zanoni (1999), como:

Corantes Reativos: Existem inúmeros tipos de corantes reativos, mas os principais contêm a função azo e antraquinona ($C_{14}H_8O_2$) como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Este grupo apresenta alta solubilidade em água.

Corantes Diretos: Esta classe é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo, são solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. Possuem alto grau de exaustão durante a aplicação, assim há a diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

Corantes Azóicos: No processo do tingimento, utilizando este corante, há a adição de um sal diazônio (RN_2^+), o qual acaba provocando uma redução do agente de acoplamento (solúvel em água) já fixado na fibra, produzindo assim um corante insolúvel em água.

Corantes Ácidos: Grupo composto por corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. São solúveis em água, possuem ampla faixa de coloração e grau de fixação, e têm substancial importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética.

Corantes à Cuba: São baseados nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Esses corantes aplicados são praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito (Figura 1), em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel.

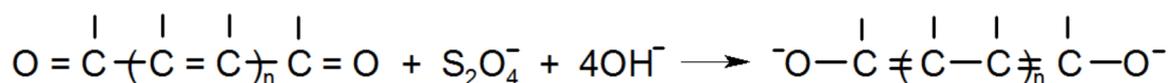


Figura 1: Exemplo do processo de redução do corante á cuba com ditionito de sódio.
Fonte: Adaptado Guaratini e Zanoni (1999).

Corantes de Enxofre: Essa classe caracteriza-se pelo fato de que após a aplicação transformam-se em compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-\text{S}_n-$), os quais são altamente insolúveis em água.

Corantes Dispersivos: Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. São empregados principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.

Corantes Pré-Metalizados: São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Nas águas de rejeitos há alta concentração de metal (cromo), tornando-se um problema ambiental.

Resumidamente, os corantes podem ser classificados em quatro grupos, de acordo com o seu uso têxtil (Quadro 1).

Uso têxtil	Classe do corante
A adsorção direta, corantes solúveis em água	Ácidos/ Diretos/ Básicos/ Reativos/ Dispersivos
A adsorção de um corante temporariamente solubilizado convertido em insolúvel por um pós-tratamento	Cuba/ Enxofre
A adsorção por um componente da fibra que reage para formar um pigmento insolúvel dentro da fibra	Azóicos
Pigmentação da fibra por outros pigmentos ou ligação por uma resina	Pigmentos

Quadro 1: Classificação dos corantes de acordo com o uso têxtil
Fonte: Adaptado de Carr¹ (1995) apud Sonai (2012).

¹ – CARR, Chris M. **Chemistry of the textiles industry**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.

3.1.2 Toxicologia

Segundo Klaassen e Watkins (2012), toxicologia é o estudo dos efeitos adversos das substâncias químicas sobre organismos vivos. Há um ramo o qual estuda as interações tóxicas de substâncias químicas no ecossistema e sua capacidade de afetar a fisiologia normal de organismos vivos, chamado de Toxicologia Ambiental (BRILHANTE; CALDAS, 1999).

Os riscos toxicológicos dos corantes são baseados principalmente na avaliação das substâncias envolvendo: grau de estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica (etapas de biotransformação) e avaliação da relação risco/ custo/ benefício (GUARATIN; ZANONI, 1999).

Algumas reações são apresentadas pelos seres humanos, quando os corantes não são totalmente incorporados na fibra do tecido, como, dermatite, asma e rinite alérgica. Mas há corantes que apresentam toxicidade aguda, podendo conduzir à morte imediata (GEADA, 2006).

O grupo que merece mais atenção é o azo, pois a biotransformação do mesmo pode gerar compostos de elevada toxicidade como aminas e benzidinas com potencial carcinogênico (MEIRELES, 2013).

Para controlar a fabricação e os riscos dos corantes e pigmentos orgânicos, foi fundada nos anos 70 a *Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers* (ETAD). Esta associação tem como objetivo minimizar possíveis efeitos negativos das substâncias químicas sobre a saúde e para o meio ambiente, tanto durante a fabricação quanto na aplicação.

3.2 EFLUENTE TÊXTIL

A definição de Efluente é descrita na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 430: termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos.

Estudos apontam que o consumo médio de água no processo produtivo na indústria têxtil varia entre 50 a 100 L/kg. Cerca de 80% desta água se torna efluente

altamente heterogêneo e poluente. Esse alto consumo advém, principalmente, das operações de lavagem e beneficiamento de fios e tecidos, além da lavagem das plantas e dos equipamentos (FEAM, 2014; KIRAN-CILIZ, 2003; RESENDE, 2012).

O alto consumo de água resulta em um grande volume de efluente, o qual é caracterizado por ser colorido, pois os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L), e contêm produtos químicos orgânicos, podendo apresentar efeito adverso sobre os organismos. Além da cor, ele apresenta também, alteração no pH final, características de biodegradabilidade e variação de vazão. O pH do efluente têxtil bruto é entorno de 12 (BERTOLINI, 2014; GUARATINI; ZANONI, 1999; JERÔNIMO, 2012; PERNAMBUCO, 2001).

Cada tipo de tecido/ matéria-prima gera uma carga orgânica diferente (Quadro 2), pois a composição dos efluentes têxteis varia de acordo com as diversas características dos processos produtivos (CETESB, 2009).

Atividade / Processo	Carga Orgânica / Produto
Algodão	155 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Algodão acabado com tingimento	35 a 325 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Tingimento de algodão	0,5 a 294 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Lã com limpeza (branqueamento)	314 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Lã sem limpeza	87 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Poliamida	45 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Poliéster	185 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Tingimento à cuba	17,95 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Tingimento básico	31,1 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Tingimento direto	6,25 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto
Tingimento enxofre	133,25 kg DBO ₅ ²⁰ / t.produto

Quadro 2: Relação de cargas orgânicas específicas.

Fonte: Adaptado de CETESB (2009).

DBO₅²⁰: Demanda Bioquímica de Oxigênio, onde o teste é realizado a uma temperatura constante de 20°C e durante um período de incubação também fixo, 5 dias.

Na composição final do efluente industrial, encontra-se uma série de produtos químicos que são largamente utilizados, isso ocorre devido ao fato de que no processo, partes dos produtos utilizados acabam não ficando retidos no substrato têxtil (Tabela 1) (FEAM, 2014).

Tabela 1: Estimativa do grau de fixação por classe de corante.

Classe de Corante	Grau de fixação (%)	Perda para o efluente (%)
Ácidos	80 – 95	5 – 20
Básicos	95 – 100	0 – 5
Diretos	70 – 95	5 – 30
Reativos	50 – 90	10 – 50
Cuba	80 – 95	5 – 20

Fonte: Adaptado de Cooper² (1995) apud Geada (2006).

3.2.1 Legislação para Efluentes

Como há essa perda para o efluente e havendo o risco de alguma substância ser prejudicial ao ambiente, o lançamento de efluentes líquidos deve seguir padrões conforme legislação, a qual determina os padrões e limites máximos para o lançamento.

A Resolução CONAMA n° 430/2011 estabelece os padrões e limites máximos para o Brasil, porém ela não é específica para cada atividade. Já no Estado do Paraná quem estabelece os valores dos padrões para o lançamento é Resolução n° 70 do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CEMA de 2009 (Tabela 2). Esta resolução trata das concentrações específicos para cada tipo de atividade, por exemplo, para frigoríficos, indústria sucroalcooleira e têxtil.

Tabela 2: Padrões e limites para lançamento do efluente.

Parâmetros	CONAMA 430/11	CEMA 70/09 – Indústria têxtil
pH	5 – 9	5 – 9
DBO ₅ ²⁰	Remoção mínima de 60%	50 mg/L
DQO ¹	-	200 mg/L
Toxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i>	-	8 FTd ²
Toxicidade aguda para <i>Vibrio fischeri</i>	-	8 FTbl ³

Fonte: Adaptado da Conama n° 430/2011 e CEMA 70/2009.

1 – DQO: Demanda Química de Oxigênio.

2 – FTd: Fator de toxicidade para *Daphnia magna*.

3 – FTbl: Fator de toxicidade para *Vibrio fischeri*.

² COOPER, Peter. **Colour in Dyehouse Effluent**. Society of Dyers and Colourists, The Alden Press, Oxford, 1995.

3.2.2. Tratamento do Efluente

Para que o efluente esteja dentro dos limites máximos dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira, deve-se ter a concepção dos níveis de tratamento (Quadro 3), sendo pertinente a eficiência desse processo para o destino final do produto resultante do tratamento, o lodo.

O tratamento preliminar remove apenas sólidos muito grosseiros, flutuantes e matéria mineral sedimentável. Enquanto o tratamento primário tem por objetivo remover sólidos inorgânicos e matéria orgânica em suspensão, a DBO é removida parcialmente, a eficiência de remoção fica em torno de 60%. Ambos os tratamentos, os processos predominantes são os de mecanismos físicos (NUNES, 2012).

No tratamento secundário são removidos, quase totalmente, os sólidos inorgânicos e a matéria orgânica, dependendo do sistema adotado, a eficiência de remoção é alta, chegando a 90%. O mecanismo prevalecente é o biológico (NUNES, 2012).

Por fim há o tratamento terciário, no qual pretende-se obter um efluente de alta qualidade, removendo poluentes específicos (tóxicos ou compostos não biodegradáveis) ou ainda, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário (NUNES, 2012; VON SPERLING, 2005).

O tratamento preliminar deve existir em todas as estações de tratamento, porém as unidades componentes do tratamento primário, secundário e terciário podem ou não estar incluídas no fluxograma de uma estação. Em países em desenvolvimento, é raro encontrar estações com tratamento terciário. Os níveis que compõem a estação dependem do processo adotado (VON SPERLING, 2005).

Todos os processos de tratamento biológico geram lodo, esse lodo é o material sedimentado e removido do fundo de decantadores, enquanto o líquido clarificado ou tratado é removido pela superfície. Mas no caso de flotadores, o lodo é removido pela superfície (NUNES, 2012; VON SPERLING, 2005).

Fase do tratamento	Operação ou processo
Preliminar	Gradeamento Desarenadores (caixas de areia) Caixas de retenção de óleos e graxas Peneiras
Primário	Decantação primária ou simples Reatores anaeróbios com baixa eficiência Flotação Neutralização Precipitação química com baixa eficiência
Secundário	Processos de lodos ativados Lagoas de estabilização (exceto lagoa anaeróbia única) Reatores anaeróbios com alta eficiência Lagoas aeradas Filtros biológicos Precipitação química com alta eficiência
Terciário ou Avançado	Adsorção em carvão ativado (ou adsorventes alternativos) Osmose reversa Eletrodialise Troca iônica Filtros de areia Oxidação química

Quadro 3: Etapas e processos do tratamento de efluentes.

Fonte: Adaptado de Nunes (2012).

Há alguns tipos de lodos, classificados de acordo com o processo o qual o gerou, segundo Nunes (2012):

Lodo Primário ou Bruto: É o lodo removido de decantadores primários, constituídos de sólidos em suspensão sedimentáveis;

Lodo Químico: Lodo proveniente de sistemas de tratamento físico-químico, onde são utilizados coagulantes ou precipitantes; e

Lodo Biológico: Lodo resultante de sistemas de tratamento biológico.

O lodo utilizado neste trabalho será o lodo biológico, oriundo do tratamento de esgoto da cidade de Francisco Beltrão – Paraná, cedido pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR).

Segundo a ABNT NBR 10.004, o lodo é classificado como Resíduo Classe II – A (não inerte, não perigoso), ou seja, ele pode ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Mas, há um problema ao classificar o lodo originário das estações de tratamento de efluentes (ETEs), pois por não possuir características bem definidas, uma vez que os processos que envolvem a geração dos efluentes líquidos apresentam uma grande variedade de matérias-primas e etapas, há a geração de efluentes bastante diversificados, podendo ser então, inerte ou perigoso (FEAM, 2014).

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de grande relevância na área química e ambiental, ela baseia-se no princípio de que uma superfície sólida em contato com uma solução tende a acumular uma camada superficial de moléculas de soluto, isto ocorre principalmente pelo fato de que há o desequilíbrio de forças superficiais existentes (VILAR, 2006).

A adsorção pode ocorrer fisicamente e quimicamente (Quadro 4). As forças físicas que envolvem este fenômeno são as forças de *Van der Waals* e eletrostáticas. Já a adsorção química envolve a formação de uma ligação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. O material adsorvido é chamado de adsorbato, já o material o qual o soluto é depositado, é denominado adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção ($\Delta H_{ADS} < 2\Delta H_{VAP}$)	Alto calor de adsorção ($\Delta H_{ADS} > 2\Delta H_{VAP}$)
Não específico	Altamente específico
Monocamada ou multicamada	Monocamada
Sem dissociação de espécies adsorvidas	Pode haver dissociação
Significativa apenas à temperaturas relativamente baixas	Ampla faixa de temperatura
Rápido	Lenta
Reversível	Irreversível
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons

Quadro 4: Diferenças entre adsorção física e química.

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

Na indústria, o modo de operação mais utilizado com adsorventes é utilizando uma coluna empacotada com partículas de adsorvente (leito fixo), nesta coluna o efluente passará, e será então adsorvido ou removido um ou mais componentes desejados. Após um tempo, o contato adsorvente-adsorbato na coluna atingirá a saturação, não havendo então mais a retenção dos componentes, sendo necessário então à troca ou regeneração do adsorvente. Sendo esse processo de alto custo, tornando-se uma limitação para o processo (LUZ, 2012).

Para identificar se um material é um bom adsorvente, necessita-se de dados de cinética e equilíbrio de adsorção (SONAI, 2012). A seguir, serão definidos: as isotermas e a cinética de adsorção.

3.3.1 Isotermas de Adsorção

Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida, à temperatura constante. Os gráficos gerados desta relação resultam uma fonte essencial de informação sobre o processo de adsorção (DABROWSKI, 1999).

Pode-se dividir as isotermas em três grupos, devido a concentração de equilíbrio do adsorbato, na fase sólida, adsorção favorável, desfavorável e linear. Esta classificação deve-se ao comportamento da curva isotérmica (Figura 2). Se a isoterma for convexa (Tipo I), é uma adsorção favorável. Se for côncava é dita desfavorável (Tipo III), o processo será então pouco eficiente. E enfim, quando a concentração de equilíbrio de um adsorbato aumenta linearmente com a concentração de equilíbrio do adsorbato, é então chamada de linear (Tipo II) (VILAR, 2006).

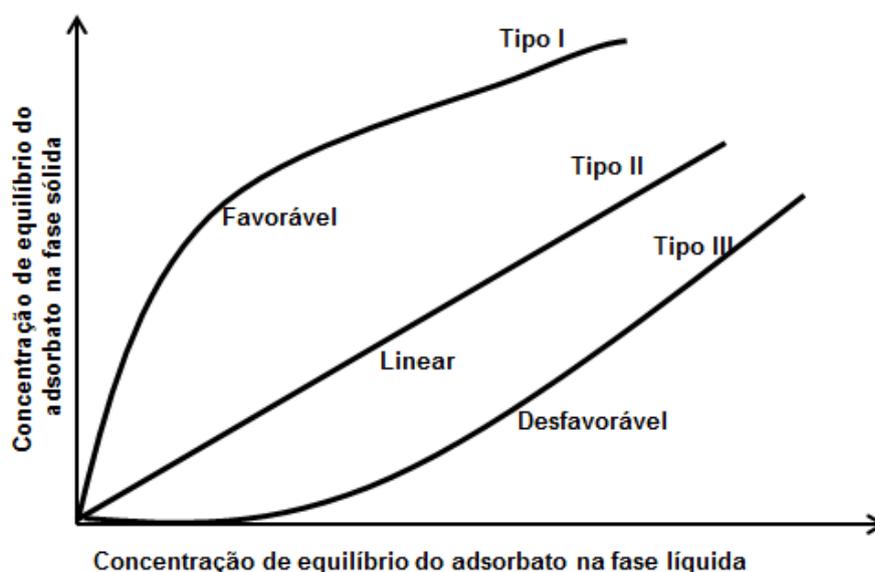


Figura 2: Representação esquemática de isotermas.
Fonte: Adaptado de Vilar (2006).

Para descrever os fenômenos que ocorrem na interface sólido/líquido, foram desenvolvidos modelos matemáticos de equilíbrio, neste trabalho serão apresentadas as isotermas de Langmuir e Freundlich. É importante ressaltar que estes modelos descrevem a relação entre as concentrações de equilíbrio na fase sólida e líquida, observadas experimentalmente (VILAR, 2006).

3.3.1.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo foi o primeiro no qual se assumiu a cobertura de monocamada na superfície do adsorvente. As hipóteses deste modelo são (LUZ, 2012; RUTHVEN, 1984):

1. As moléculas são absorvidas em um número fixo, em locais fixos, ou seja, não têm mobilidade;
2. Cada sítio ativo pode conter apenas uma molécula de adsorbato;
3. Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
4. Não há interação entre moléculas absorvidas com os sítios vizinhos.

A Equação de Langmuir, a qual obtém-se a capacidade de adsorção em monocamada é:

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

Onde:

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

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

C_e = Concentração de equilíbrio do soluto em solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); e

K_L = Constante de equilíbrio de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

3.3.1.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo de isoterma descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e por isso não assume capacidade de monocamada (MCKAY³, 1996 apud SONAI, 2012). É expressada como:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde:

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

C_e = Concentração de equilíbrio do soluto em solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

n = Constante de Freundlich (adimensional); e

K_F = Constante de Freundlich [$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{1/n}$].

As constantes K_F e n são indicativos do grau de adsorção e o grau de não-linearidade entre a concentração da solução e adsorção, respectivamente. A grandeza do expoente representa adsorção favorável quando o n está na faixa de 1 a 10. (PERUCH, 2007).

3.3.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção depende da interação adsorbato-adsorvente e a condição do sistema. O ajuste dos modelos cinéticos aos resultados experimentais permite estudar a influência de diferentes fatores físico-químicos na cinética de adsorção (HO, 2004; VILAR, 2006).

Há diversos modelos cinéticos utilizados, encontrados na literatura, mas os modelos mais utilizados são o de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN⁴, 1898

³ MCKAY, Gordon. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. New York: CRC, 1996

apud HO, 2004) e pseudo-segunda ordem (HO⁵; WASE; FORSTER, 1995 apud HO; MCKAY, 1999).

3.3.2.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

Este modelo também é conhecido como Equação Cinética de Lagergren, ela tem sido amplamente utilizada para a adsorção de soluto em uma solução aquosa (HO, 2004).

A Equação é geralmente expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ads}(q_e - q_t) \quad (3)$$

Pode-se considerar que, no tempo inicial ($t = 0$), a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido ($q_t = 0$), e integrando a Equação 3, obtém-se a equação não-linearizada (HO, 2004):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{1,ads}t}) \quad (4)$$

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 (min^{-1}).

⁴ LAGERGREN, Sten Yngve. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar 1898; 24(4): 1 – 39.

⁵ HO, Yuh-Shan; WASE, John; FORSTER, Christopher. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. Water Res 1995; 29: 1327 – 32.

Para obter a equação linearizada (Equação 5), integra-se a equação 3 e se aplica as condições $q_t = 0$, $t = 0$ e $q_t = q_t$, $t = t$:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ads}}{2,303} \cdot t \quad (5)$$

3.3.2.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem se aplica para adsorção em fase sólida, a expressão é baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. A Equação de pseudo-segunda ordem é (Equação 6) (HO; MCKAY, 1999; FREITAS, 2005):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ads}(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde:

$k_{2,ads}$ = Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Sabe-se que no tempo inicial ($t = 0$) não há soluto adsorvido na superfície do adsorvente ($q_t = 0$). Integrando a Equação 6, tem-se a equação não-linearizada (Equação 7):

$$q_t = \frac{k_{2,ads} \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_{2,ads} \cdot q_e \cdot t} \quad (7)$$

A equação 7 pode ser linearizada, obtendo-se então a equação 8:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_{2,ads} t \quad (8)$$

3.4 ADSORVENTES

Segundo Vilar (2006), as características mais procuradas em um adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Mas é raro encontrar todas essas propriedades em único material.

Eles são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Os adsorventes mais utilizados comercialmente, devido às suas elevadas áreas superficiais, são: carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada (MOREIRA, 2010).

A adsorção ocorre nos poros destas substâncias. Nos microporos ocorre a adsorção de forma intensa, pois todas as moléculas são adsorvidas não podendo então escapar do campo de força da superfície sólida. Já nos mesoporos e macroporos, as moléculas no centro do poro podem não sofrer ação do campo de força. Nesta forma, se pode afirmar que há duas fases no adsorvente, uma a qual é adsorvida na superfície e outra fase fluida no interior do poro (RUTHVEN, 1984).

O carvão ativado é normalmente feito por decomposição térmica de material carbonáceo seguido de ativação utilizando o vapor d'água ou o dióxido de carbono a temperaturas elevadas. Neste processo de ativação há a remoção de componentes como o alcatrão, abrindo assim os poros, intensificando sua capacidade adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Este adsorvente é um produto quimicamente inerte, usado para a remoção de impurezas presentes em efluentes líquidos. É encontrado como pó ou granulado. A remoção dos poluentes ocorre por adsorção física, ou seja, as moléculas das impurezas são adsorvidas na porosidade existente no carvão ativado e retidas por forças físicas (MOREIRA, 2010).

3.5 LODO COMO ADSORVENTE

Como o custo do carvão ativado é elevado, fez-se então necessário a busca por adsorventes alternativos. Para que esses materiais sejam viáveis algumas características são necessárias, como: a biomassa deve ter uma capacidade de

acumulação elevada; a etapas de adsorção e dessorção devem ser rápidas e eficientes; a biomassa deve ser naturalmente abundante, de baixo custo e reutilizável (VILAR, 2006).

A paligorsquita natural, um silicato de magnésio hidratado de coloração amarelada, é um adsorvente alternativo. Silva (2013) caracterizou a paligorsquita pelas técnicas FRX, DRX, FTIR, MEV e Área Superficial para a remoção do corante Amarelo Remazol GR em meio aquoso com argila. Ele concluiu que em pH 2 houve a maior taxa de adsorção, isto pode ter ocorrido porque a superfície do poluente caracteriza-se com grupos aniônicos sulfônicos em sua estrutura, o que levaria a maior facilidade de interação com a superfície do adsorvente. Sendo assim, o autor afirma que é viável a utilização da paligorsquita natural para remoção do corante Amarelo Remazol GR, favorecendo a diminuição da poluição aquática.

Outro adsorvente alternativo é o lodo de esgoto. Ele quando seco e ativado, é uma alternativa de baixo custo, de fonte natural e abundante para a remoção de corantes alternativos (SONAI, 2012).

Sonai (2012), preparou o adsorvente a partir do lodo da indústria têxtil, pelo tratamento térmico, utilizando pirólise a 500°C e o tratamento químico, utilizando dois reagentes: ácido sulfúrico e alúmen de potássio. Ao fim do estudo, concluiu-se que a maior porcentagem de remoção do corante foi obtida pelo tratamento com a solução ácido sulfúrico 0,1M. O processo de adsorção foi exotérmico, ou seja, foi espontâneo e o adsorbato possuiu afinidade para com os adsorventes preparados. Por tanto, pode afirmar que os resíduos da indústria têxtil podem ser tratados termicamente e quimicamente com este adsorvente, sendo uma alternativa de baixo custo comparado com o carvão ativado comercial.

Vasques et al. (2009), realizaram tratamento térmico e químico (500°C e ácido acético 1M) em lodo residual da indústria têxtil, os adsorbatos foram C.I. Reactive Orange 16 (RO16), C.I. Reactive Red 2 (RR2) e C.I. Reactive Red 141 (RR141). Quando os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25°C, o corante RR141 mostrou-se ser o mais facilmente adsorvido pelo adsorvente em relação ao adsorbato RO16 e RR2. Isso ocorreu devido a diferentes estruturas químicas que os três corantes apresentam.

Com o objetivo de obter carvão ativado a partir de lodo de esgoto doméstico e testá-lo para remoção do metal pesado chumbo presente em solução aquosa, Reis e Sampaio (2013) realizaram tratamento térmico do lodo. Como resultados

preliminares, observaram, apesar de haver a presença de sílica no adsorvente, que há alto potencial para o uso deste produto, dando assim uma utilização mais nobre para este subproduto indesejável e com muitas restrições de uso.

3.6 ÁGUA DE REÚSO

A Agenda 21 foi um dos documentos oficiais elaborados em 1992 na *United Nations Conference on Environment and Development* (UNCED), Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, popularmente conhecida por ECO-92 ou RIO-92. O alvo deste documento foi o desenvolvimento sustentável, e um dos princípios é: “desenvolver fontes novas e alternativas de abastecimento de água [...], [...] aproveitamento de águas residuais e reciclagem da água” (ECO-92, 1995).

Segundo a resolução nº 54, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos de 2005, o aproveitamento de água residuária, que se encontra dentro dos padrões exigidos para sua utilização nas modalidades pretendidas, é definido como água de reúso.

Segundo Mierzwa (2002), o conceito aceito mundialmente de reúso de água é: uso de efluentes tratados para fins benéficos, tais como irrigação, uso industrial e fins urbanos não potáveis. Como nos processos da indústria têxtil o consumo de volumes de água é elevado, se faz necessário o estudo de viabilidade para utilizar água de reúso.

Leal (2014), preparou adsorventes a partir do lodo físico-químico e biológico da indústria têxtil pela ativação térmica e ativação química com ácido acético e ácido sulfúrico, e também avaliou o comportamento da adsorção de corantes frente a mudanças de temperatura e concentração de cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄). Após o tratamento, realizou testes de tingimentos para verificar se era possível utilizar o efluente tratado como água de reúso, obteve-se como resultados: para o banho de tingimento com NaCl deve-se realizar maior diluição, pois as amostras tingidas não se enquadraram na zona de aceitabilidade. Porém, as amostras tingidas pelo banho de Na₂SO₄ reciclado, obtiveram qualidades próximas às de referência.

Twardokus (2004), realizou diferentes testes com o objetivo de demonstrar a viabilidade de reúso direto das correntes líquidas de efluentes têxteis, oriundas do processo de tingimento e enxágue. Os resultados deste trabalho foram que nas cores claras e médias todas as opções de reúso das águas foram boas. Mas, nas cores escuras, observou-se um maior teor de sólidos totais, por isto as amostras obtidas neste processo foram rejeitadas ou ficaram no limite de tolerância. Por fim, através do reúso alcançou-se uma economia de aproximadamente 80% no total de tingimento realizados, e 40% de redução na geração total de efluente a ser tratado.

Mas para que a água possa ser reutilizada no processo na indústria têxtil, após os tratamentos ela deve atender alguns padrões físico-químicos e biológicos (Tabela 3).

Tabela 3: Requisitos de qualidade pra água de uso industrial.

Processo	Cor (uH ²)	Dureza (CaCO ₃) (mg/L)	Ferro (mg/L)	Manganês (mg/L)	pH	SDT ¹ (mg/L)	Sólidos Suspensos (mg/L)
Engomagem	5	25	0,3	0,05	6,5 – 10	100	5
Lavagem	5	25	0,1	0,01	3 – 10,5	100	5
Branqueamento	5	25	0,1	0,01	2 – 10,5	100	5
Tingimento	5	25	0,1	0,01	3,5 – 10	100	5

Fonte: Adaptado de CIRRA e FCTH (2004).

1 – SDT: Sólidos dissolvidos totais.

2 – uH: Unidade de Hazen.

O reúso de água é uma ferramenta muito útil, tanto para economia de água na organização quanto para o meio ambiente. Mas, deve-se ressaltar que a concentração de determinados contaminantes aumenta à medida que se aplica o reúso, tornando o processo não vantajoso, sendo todas as atividades nas quais a água de reúso é aplicada são comprometidas. O mesmo pode ocorrer com o sistema de tratamento de efluentes (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Por isso, antes desta prática ser aplicada, é necessário que seja realizado uma avaliação de potencial de reúso, com base nas características da água disponível para captação, do efluente gerado, da água para as aplicações do reúso, e dos padrões de emissão de efluentes (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos adotados para a preparação do adsorvente, utilizando o tratamento térmico e químico, e os procedimentos para avaliação da eficiência desses adsorventes na remoção do Corante Remazol Amarelo GR.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Águas e Laboratório de Operações Unitárias da Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental (COEAM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Francisco Beltrão.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Para obter amostras homogêneas do lodo de esgoto, fornecido pela Companhia de Saneamento do Paraná, da cidade de Francisco Beltrão, se fez necessário realizar um pré-tratamento do material.

Inicialmente o lodo *in natura* foi seco, em estufa (*Biopar*, 580BA) a 80°C no período de 8 a 12 horas. Posteriormente ele foi macerado em um almofariz de porcelana, com o auxílio de um pistilo. Por fim, foi utilizada peneiras de 48 a 100 mesh (*Bertel*) para obter partículas homogêneas.

4.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para obter o adsorvente alternativo, o lodo foi tratado termicamente e quimicamente, baseado no trabalho de Sonai (2012). Onde o tratamento térmico foi conduzido por pirólise a 300 e 500°C, e no tratamento químico utilizou-se dois reagentes: ácido sulfúrico (H_2SO_4) e alúmen de potássio ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$).

4.2.1 Tratamento Térmico

Após-se obter a amostra homogênea de lodo *in natura*, pesou-se 100 gramas deste material em uma balança analítica (*Marte, AW220*), e, em um cadinho, foi colocado-o na mufla (*Zezimaq, 2000-I*).

A temperatura inicial na mufla foi 300°C, durante 3 horas. Após este período, elevou-se a temperatura para 500°C durante 1 hora. Ao fim deste procedimento, o cadinho foi retirado da mufla e levado ao dessecador (*Vidrolabor, 337L*), até atingir temperatura ambiente (*SONAI, 2012*).

4.2.2 Tratamento Químico

Dando continuidade ao tratamento térmico, realizou-se o tratamento químico utilizando dois reagentes, ácido sulfúrico (concentração de 0,2 mol·L⁻¹) e alúmen de potássio (5% m/m).

O tratamento químico tem por objetivo a modificação da superfície do adsorvente elevando a sua capacidade de adsorção. Segundo YIN et al. (2007), com o ácido sulfúrico este aumento ocorre através do acréscimo dos grupos funcionais ácidos, já para o alúmen, para que haja afinidade química, usa-se a impregnação do alumínio na estrutura do adsorvente (*SONAI, 2012*).

Utilizando a amostra já tratada termicamente, foi adicionado em um béquer 20 g da amostra e 2000 mL de um dos reagentes, ácido sulfúrico ou alúmen de potássio. Essas soluções ficaram sob agitação de 200 rpm em *shaker* orbital durante 6 horas.

O produto desta etapa foi filtrado em papel filtro e lavado com água destilada. Realizou-se este processo até o pH estar em torno de 4. Por fim, o material lavado foi em seguida seco em estufa a 60°C por 24 horas (*SONAI, 2012*).

4.2.3 Preparo das Soluções

O corante escolhido para este trabalho foi o Corante Amarelo Remazol GR, fornecido pelo Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, da Universidade Federal de Santa Catarina, as características químicas são apresentadas no Quadro 5 e a estrutura química a Figura 3.

Para preparar a solução foi utilizado a proporção de 1000mg do corante em pó para 1000 mL de água destilada, obtendo-se assim a concentração do corante em 1000 ppm.

Corante	Amarelo Remazol GR
Color Index	<i>Reactive Yellow 15</i>
Fórmula Química	$C_{20}H_{20}N_4Na_2O_{11}S_3$
Massa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	634,57
Estrutura Molecular	Classe Azo (-N=N-)
Classe Química	Reativo

Quadro 5: Características do Corante Amarelo Remazol GR

Fonte: Adaptado de *World dye variety (s/d)*.

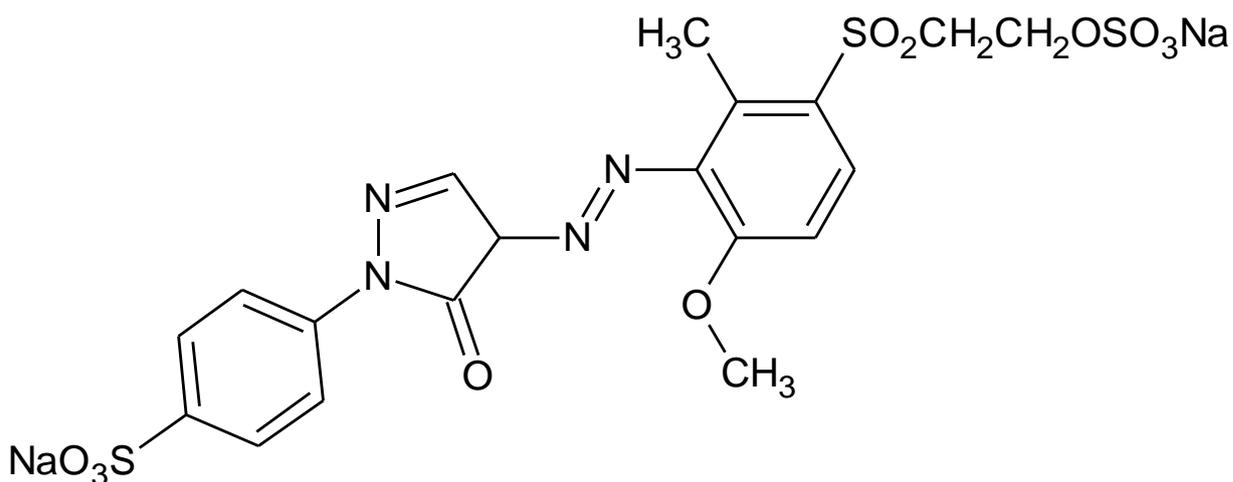


Figura 3: Estrutura Química do Corante Amarelo Remazol GR.

Fonte: Cestari et al. (2007)

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Análises Físico – Químicas

A determinação do teor de umidade, teor de cinzas, teor de voláteis e teor de carbono fixo foram realizadas de acordo com o Livro Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida – Soluções Energéticas para a Amazônia, publicado em 2008 pelo Ministério de Minas e Energia, o qual utilizou as normas brasileiras (ABNT – NBR 8112) para carvão mineral e a norma ASTM para madeira (E871).

4.3.1.1 Teor de umidade

Inicialmente os cadinhos foram aquecidos a 105°C por 1h, acondicionados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e pesados. Adicionou-se 2 g de amostra nestes cadinhos e os levou a estufa a temperatura de 105 °C, após 24 horas foram colocados no dessecador até atingirem a temperatura ideal e foram pesados. Realizou-se este procedimento até que fosse atingido massa constante. Para o cálculo da umidade das amostras foi utilizada a Equação 9:

$$Umidade (\%) = \left(\frac{m_{amostra\ inicial} - m_{amostra\ final}}{m_{amostra\ inicial}} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

4.3.1.2 Teor de cinzas

Realizou-se o mesmo procedimento para a secagem dos cadinhos do item 4.3.1.1. Foi adicionado a cada cadinho 0,5 g de amostra previamente seca e foi aquecida em mufla até completa queima, a temperatura de 710°C por 1 hora. A Equação 10 para determinação do teor de cinzas é apresentada a seguir:

$$\text{Cinzas (\%)} = \left(\frac{m_{\text{cadinho+resíduo seco}} - m_{\text{cadinho}}}{m_{\text{amostra}}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

4.3.1.3 Teor matéria volátil

Realizou-se o mesmo procedimento para a secagem dos cadinhos do item 4.3.1.1. Foi adicionada a cada cadinho 0,5 g de amostra previamente seca e foi aquecida em mufla por 7 minutos a temperatura de 850°C. A Equação 11 para determinação do material volátil é apresentada a seguir:

$$\text{Voláteis (\%)} = \frac{m_{\text{inicial (cadinho+amostra)}} - m_{\text{final (cadinho + amostra)}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (11)$$

4.3.1.4 Teor de carbono fixo

Após ser determinado o teor de umidade, de matéria volátil e de cinzas da amostra, foi obtido o teor de carbono fixo com a Equação 12:

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - [\text{Cinzas (\%)} + \text{Voláteis(\%)}] \quad (12)$$

4.3.1.5 Ponto de Carga Zero

O pH onde a carga da superfície é zero é chamado de pH_{PCZ} . Este ponto é determinado pela solução em contato com o adsorvente até entrar em equilíbrio, ou seja, quando a diferença entre o pH final e inicial é igual a zero (SILVA, 2013).

Estudos revelam que para os corantes catiônicos a adsorção é favorecida quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, já para os corantes aniônicos a adsorção é satisfatória no momento que o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (RADOVIC, et al. 1997; SAVOVA, et al. 2003).

Em enlermeyer, foi adicionado 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), estes frascos foram vedados e agitados em *shaker* por 24 horas a 25°C. Após este período, aferiu-se o pH das soluções.

4.3.1.6 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite conhecer os grupos funcionais presentes na superfície do material (SONAI, 2012). Essa análise foi realizada para o lodo de esgoto *in natura* no Laboratório Central de Análises, localizado no Câmpus da UTFPR em Pato Branco.

4.3.1.7 Grupos Funcionais – Método de Boehm

Os grupos funcionais sobre a superfície do material podem ter propriedades ácidas ou básicas. À medida que aumenta o caráter ácido a concentração de grupos básicos decresce. Esses grupos podem ser determinados por métodos de titulação. O método então adotado neste trabalho é o de Boehm, o qual está apresentado a seguir (BOEHM, 2002).

Adicionou-se 10 g de adsorvente em quatro *erlenmeyers* de 250 mL contendo 50 mL das respectivas soluções a 0,1 N: bicarbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de sódio (NaHCO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Estes frascos foram vedados e agitados em *shaker* por 24 horas a 25°C. As amostras foram filtradas e alíquotas de 10 mL, nos frascos contendo Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH foram titulados com HCl 0,1N, já o HCl foi titulado com solução de NaOH 0,1N.

4.3.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas na Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina. A microestrutura do material, permite entender as correlações microestrutura – defeitos – propriedades, e prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas (MALISKA, s/d).

4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Neste tópico serão abordados os procedimentos realizados para a obtenção da curva de calibração para o corante amarelo remazol GR, assim como a descrição dos ensaios adsorptivos.

4.4.1 Curva de calibração

Para a construção da curva de calibração, a qual permite determinar as concentrações dos corantes em solução após os experimentos de adsorção, se utilizou a espectrometria de absorção molecular UV-VIS. Ela é fundamentada na lei de Lambert-Beer (Equação 15), a qual é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (15)$$

Onde:

A = Absorbância;

- a = Absortividade ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$);
b = Concentração do analito ($g \cdot L^{-1}$); e
c = Caminho óptico da amostra (cm).

Utilizou-se o espectrofotômetro UV-VIS (*Thermo Scientific*, Helios Zeta) para a construção da curva de calibração para o corante amarelo remazol GR (Absorbância x Concentração do corante). Foram utilizadas amostras com variação de pH, 2 e 5, e com concentrações diferentes da solução do corante. As concentrações foram: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30 e 40 mg/L.

Para obter o comprimento de onda de absorção, foi realizada uma varredura no espectrofotômetro UV-VIS (*Thermo Scientific*, Helios Zeta), as leituras foram realizadas em duplicatas.

4.4.2 Avaliação dos Tratamentos Químicos

Foi adotado o planejamento fatorial o 2^2 (Tabelas 4 e 5) para identificar a melhor condição para os ensaios de adsorção, ou seja, haverá variação de dois níveis de pH e adsorvente sem e com tratamento químico.

Inicialmente, pesou-se 0,5 g de adsorvente tratado apenas termicamente ou termo e quimicamente (item 4.2.2) em *erlenmeyer* de 125 mL. Então, se adicionou 50 mL de solução do corante em concentração inicial de $200 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ com pH de 2,0 ou 5,0. As amostras ficaram sob agitação constante em *shaker* por 24 horas e a temperatura de 25 °C. Ao final desta etapa, a solução agitada foi filtrada e uma alíquota foi coletada para leitura da concentração remanescente de corante.

Tabela 4: Matriz do planejamento fatorial 2² para estudo do tratamento térmico e químico do lodo de esgoto com alúmen de potássio.

Variável	Nível mínimo	Nível Máximo
pH	2	5
[alúmen de potássio] % m/m	0,0	5,0
	Variáveis	
Experimento	pH	Alúmen de potássio
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Tabela 5: Matriz do planejamento fatorial 2² para estudo do tratamento térmico e químico do lodo de esgoto com H₂SO₄.

Variável	Nível mínimo	Nível Máximo
pH	2	5
[H ₂ SO ₄] mol·L ⁻¹	0,0	0,2
	Variáveis	
Experimento	pH	H ₂ SO ₄
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

4.4.3 Cinéticas de Adsorção

As cinéticas de adsorção foram realizadas em *erlenmeyers* de 250 mL, que continham 0,5 g de adsorvente para 50 mL de solução de adsorbato (concentração de 500 mg·L⁻¹). Efetuou-se o ajuste para o pH 2, e assim foram mantidas sob agitação constante em um *shaker*.

As alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, 20 min, 40 min, 1h, 2h, 3h, 5h, 7h, 24h, 27h e 30h, até que o equilíbrio fosse atingido. As absorvâncias foram lidas através de um espectrofotômetro UV-VIS, determinando-se assim a quantidade de corante absorvida em função do tempo, utilizando-se as equações 5 e 8.

4.4.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas através de ensaios em bateladas. Em *erlenmeyers* de 250 mL adicionaram 50 mL de adsorato em diferentes concentrações, $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com 0,5 g de adsorvente, a pH 2. Esta solução permaneceu sob agitação em *shaker* por 24 h, até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Por fim, as amostras foram filtradas e a soluções foram lidas através de um espectrofotômetro UV-VIS, obtendo-se a concentração de corante residual na fase fluida. Utilizou-se os modelos de Langmuir (Equação 4.1) e Freundlich (Equação 4.3) para ajustar os dados experimentais.

4.5 VIABILIDADE PARA REÚSO

Para determinar se há viabilidade ambiental e técnica de reúso da água após o processo de adsorção do corante, de acordo com o que determina o Manual de Orientações para o Setor Industrial – Conservação e Reúso de água, foram realizados experimentos para determinar: a cor, a dureza, a concentração de ferro, a concentração de manganês, o pH, a concentração de sólidos dissolvidos totais e sólidos em suspensão. Essas análises foram realizadas no Laboratório para Garantia da Qualidade (LGQ), localizado em Francisco Beltrão – PR.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo foram apresentadas as análises estatística dos dados experimentais da adsorção para os tratamentos químicos. A partir do tratamento mais eficaz foram então apresentadas as caracterizações deste adsorvente. Por fim, foram discutidos os resultados do estudo da remoção do corante Amarelo Remazol GR para que seja possível reutilizar a água no processo produtivo.

5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Ao realizar as leituras das absorvâncias das diferentes concentrações do corante, a diferentes pH, obteve-se a curva de calibração (Figuras 4 e 5) . Pode-se, assim, determinar que para solução de pH 2 o comprimento de onda (λ) que apresentou maior absorção da radiação foi o de 412 nm, e para pH 5 foi de 411 nm.

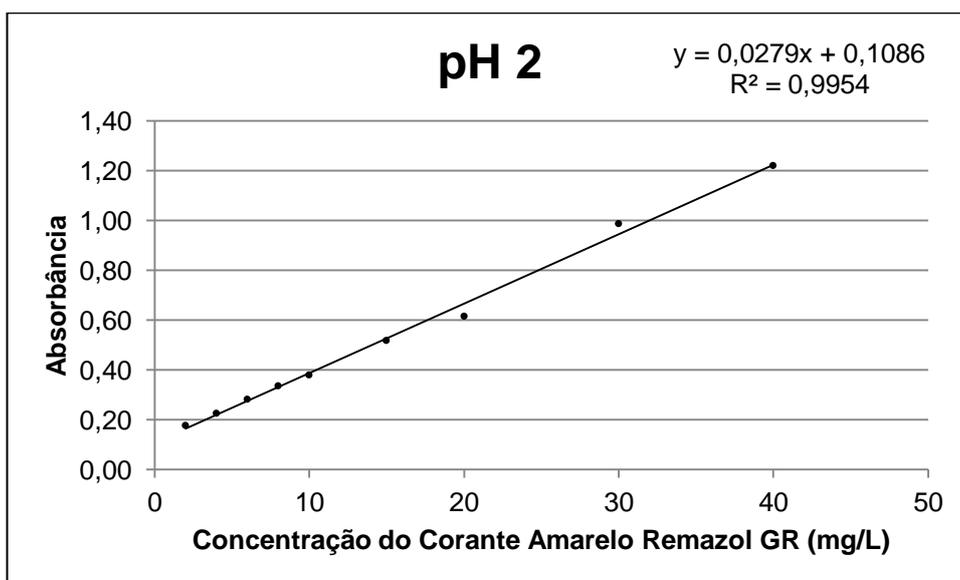


Figura 4: Curva de calibração para concentração de corante Amarelo Remazol GR (mg·L⁻¹) em pH 2, $\lambda = 412$ nm.

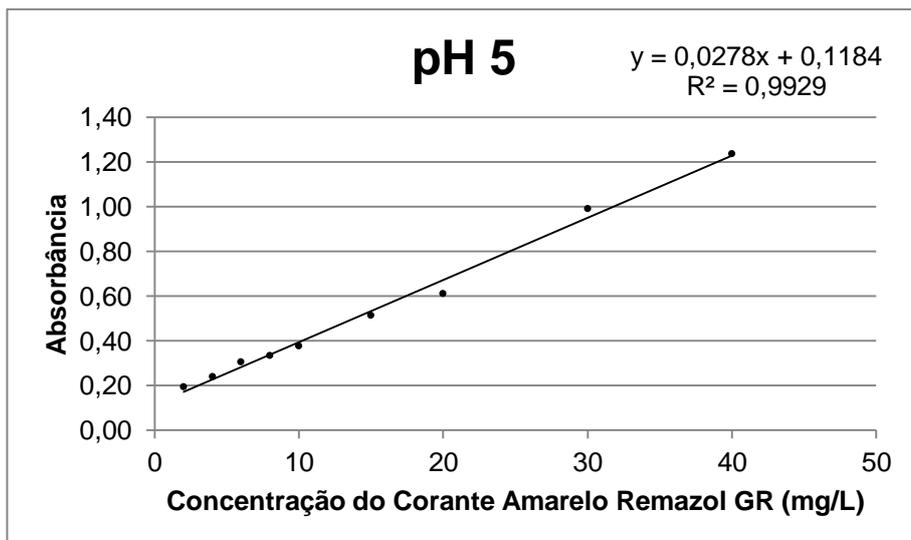


Figura 5: Curva de calibração para concentração de corante Amarelo Remazol GR (mg·L⁻¹) em pH 5, $\lambda = 411$ nm.

Ao observar as equações obtidas a partir da curva de calibração, observou-se que as duas equações foram similares, e não houve mudança de cor entre as soluções, assim optou-se por utilizar a equação da reta do pH 2. Desta maneira, ao efetuar as leituras da absorbância, no espectrofotômetro, para obter os resultados do planejamento experimental e também para as isotermas e cinéticas, o comprimento de onda definido foi 412 nm.

5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA OS TRATAMENTOS DO ADSORVENTE

A análise estatística dos dados foi realizada para os dois tratamentos, alúmen de potássio e ácido sulfúrico. O planejamento fatorial foi 2², o qual foi realizado em duplicata, com a concentração do Corante Amarelo Remazol GR de 200 mg·L⁻¹. Os resultados para o planejamento experimental são apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Com os dados da percentagem de remoção e a concentração final do Corante Amarelo Remazol GR, foi possível determinar que o tratamento mais eficaz para adsorção deste corante é o experimento 3, utilizando o ácido sulfúrico a 0,2 mol·L⁻¹ e solução de corante com pH 2. Também foi observado, que o lodo sem tratamento químico (apenas tratado termicamente) e pH 2 também é eficaz, removendo em média 99,56 % do corante.

Tabela 6: Planejamento fatorial 2² para estudo do tratamento químico com H₂SO₄, com as respostas de %Remoção (%R) e Concentração final ([Ce]) do Corante Amarelo Remazol GR 200 mg/L, λ = 412 nm.

Variável	Nível mínimo (-)	Nível Máximo (+)
pH	2	5
[H ₂ SO ₄] mol·L ⁻¹	0	0,2

Variáveis				Respostas	
Experimento	Replicata	pH	Ácido Sulfúrico	% de Remoção	[Ce] (mg/L)
1	1	-	-	99,20	1,61
2	1	+	-	58,81	82,38
3	1	-	+	100,00	0,00
4	1	+	+	97,78	4,44
5	2	-	-	99,92	0,16
6	2	+	-	65,23	69,53
7	2	-	+	100,00	0,00
8	2	+	+	98,21	3,58

Tabela 7: Planejamento fatorial 2² para estudo do tratamento químico com Alúmen de Potássio, com as respostas de %Remoção (%R) e Concentração final ([Ce]) do Corante Amarelo Remazol GR 200 mg/L, λ = 412 nm.

Variável	Nível mínimo (-)	Nível Máximo (+)
pH	2	5
[alúmen de potássio] % m/m	0	5

Variáveis				Respostas	
Experimento	Replicata	pH	Alúmen de potássio	% de Remoção	[Ce] (mg/L)
1	1	-	-	99,26	1,48
2	1	+	-	52,84	94,32
3	1	-	+	92,56	14,89
4	1	+	+	94,96	10,09
5	2	-	-	99,28	1,43
6	2	+	-	48,81	102,39
7	2	-	+	91,24	17,52
8	2	+	+	95,99	8,03

As análises estatísticas dos dados obtidos no planejamento experimental foram realizadas no *software Statistica*. A análise de variância - ANOVA e os valores críticos, f_c , ao nível de significância de 5%, para os dois planejamentos, estão descritos nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Resultados da Análise de variância – ANOVA para nível de significância de 5%.

Fonte de Variação	SQ ¹	gl ²	QM ³	f_c	f_{Tabelado}
[Ácido Sulfúrico]	781,904	1	781,9035	149,2193	7,71
pH	663,026	1	663,0261	126,5326	7,71
Interação	631,368	1	631,2681	120,4910	7,71
Erro	20,960	4	5,24		
Total	2097,258	7			

1 – SQ: Soma dos Quadrados.

2 – gl: Grau de liberdade.

3 – QM: Quadrados Médios.

Ao analisar a Tabela 8, observa-se que as variáveis tratamento químico com ácido sulfúrico e pH influenciam estatisticamente a adsorção de corante assim como a interação entre esses dois fatores, pois o valor de f calculado é maior que o f tabelado.

Tabela 9: Resultados da Análise de variância – ANOVA para nível de significância de 5%.

Fonte de Variação	SQ	gl	QM	f_c	f_{Tabelado}
[Alúmen de Potássio]	968,841	1	968,84	101,6798	7,71
pH	627,181	1	627,1	65,8225	7,71
Interação	1191,793	1	1191,793	125,0785	7,71
Erro	38,113	4	9,528		
Total	2825,92845	7			

Na Tabela 9, observa-se que as diferentes concentrações alúmen utilizados alteram significativamente a quantidade de corante adsorvido pelo lodo, assim como a variação do pH, havendo interação entre esses dois fatores para este planejamento fatorial.

Para visualizar estas interações foram então geradas superfícies de respostas (Figuras 6 e 7) para ambos os planejamentos. Onde 1,0 representa o nível máximo da variável, e - 1,0 o mínimo.

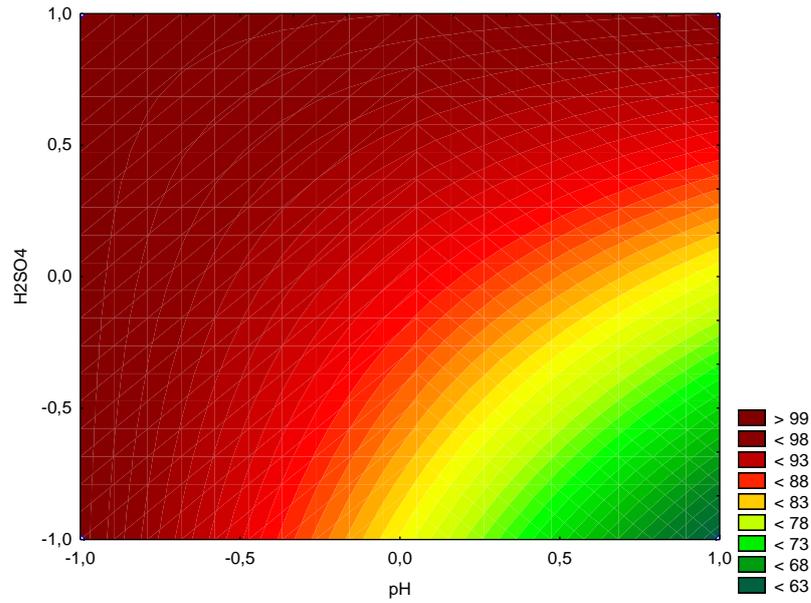


Figura 6: Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Amarelo Remazol GR em adsorvente tratado com ácido sulfúrico.

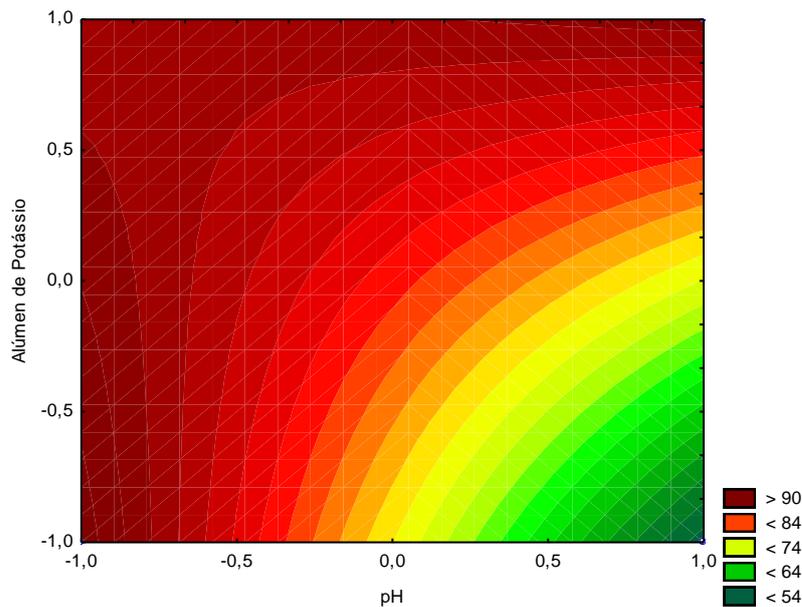


Figura 7: Superfície de resposta para percentagem de remoção do Corante Amarelo Remazol GR com tratamento químico sendo o alúmen de potássio.

Na figura 6 é possível observar que a região em vermelho escuro apresenta a maior percentagem de remoção do corante. Constata-se que a percentagem mais elevada de remoção foi encontrada na interação entre a maior concentração de Ácido Sulfúrico e menor pH.

Já na figura 7 é possível observar que a percentagem mais elevada de remoção foi encontrada na interação entre a menor concentração de Alúmen de Potássio e menor pH.

Portanto, observar-se que a adsorção mais eficiente ocorreu quando o lodo foi tratado com ácido sulfúrico a nível máximo, e pH a nível mínimo.

Sonai (2012), preparou adsorventes carbonosos produzido a partir de rejeitos sólidos da indústria têxtil, visando a remoção do corante *Reactive Red 2* (RR2) comercial. Para a preparação destes adsorventes foram variados os reagentes (ácido sulfúrico a 0,1M e alúmen de potássio 5% (m/m) e o pH (2,0 e 4,0). Obteve-se ao fim, a melhor adsorção ocorrendo quando o rejeito sólido foi tratado com ácido sulfúrico a pH = 2,0.

Silva, Santos e Silva Filho (2013), utilizaram o argilomineral paligorsquita natural para a remoção do corante Remazol GR. Ao realizarem ensaios de adsorção para a influência do pH, observaram que à interferência do pH no processo de adsorção, pois à medida que o pH elevava-se houve uma redução na remoção do corante. O pH 2 foi onde ocorreu a maior remoção do corante.

Ao analisar os resultados obtidos nestes trabalhos, é possível afirmar que a adsorção, utilizando adsorventes alternativos, ocorre de maneira mais eficiente em soluções a pH 2, ou seja, em soluções mais ácidas. A este pH a melhor interação entre adsorvente-corante.

5.3 ANÁLISES IMEDIATA

Os resultados das análises físico-químicas lodo *in natura* e do lodo tratado com Ácido de Sulfúrico são apresentados na Tabela 10, onde estes valores são as médias das duplicatas realizadas.

Tabela 10: Resultados das análises físico-químicas realizadas para o lodo tratado quimicamente com ácido sulfúrico e lodo *in natura*.

Material	% Cinzas	% M.V ¹	% C.F ²	% Umidade
Lodo <i>in natura</i>	44,60	55,16	0,24	8,20
Lodo tratado quimicamente	82,75	16,85	0,40	0,23

1 – % M.V: Teor Matéria Volátil

2 – % C.F: Teor de Carbono Fixo

Observou-se que os resultados para teor de cinza e carbono fixo elevaram-se do lodo *in natura* para o lodo tratado quimicamente com ácido sulfúrico, já para o teor de material volátil e umidade houve decréscimo. Essa variação explica-se pelo fato do lodo tratado quimicamente ter passado por tratamento térmico anteriormente. Por isto, o percentual de material volátil é menor do que o lodo *in natura*, pois após este tratamento, originaram-se óleos e compostos condensados. Para o teor de cinzas, os resultados demonstram que ocorre uma concentração do material inorgânico, no adsorvente, em relação ao lodo *in natura*, ocasionado pela perda de umidade e material orgânico (SONAI, 2012).

5.4 PONTO DE CARGA ZERO

Com o ponto de carga zero é possível obter informações acerca da influência no pH na superfície do adsorvente. Portanto, pode-se inferir que se o pH for ácido ou básico irá interferir no processo de adsorção, positivamente ou negativamente. Na Figura 8 é possível observar que o ponto de carga zero, foi identificado em 4,2, pois o ponto de carga zero é o pH em que as cargas da superfície do adsorvente são nulas e isso é identificado quando não há diferença entre o pH inicial e final. Pode-se dizer que o adsorvente é considerado ácido.

Sonai (2012), encontrou que o pH_{pcz} para os adsorventes, preparados com H_2SO_4 , do lodo físico-químico foi 4,5 e do lodo biológico 4. Estes baixos valores, tanto para o adsorvente proveniente de lodo de esgoto, quanto para o lodo de efluente da indústria têxtil, indicam que o tratamento químico realizado contribuiu significativamente para a acidez dos adsorventes.

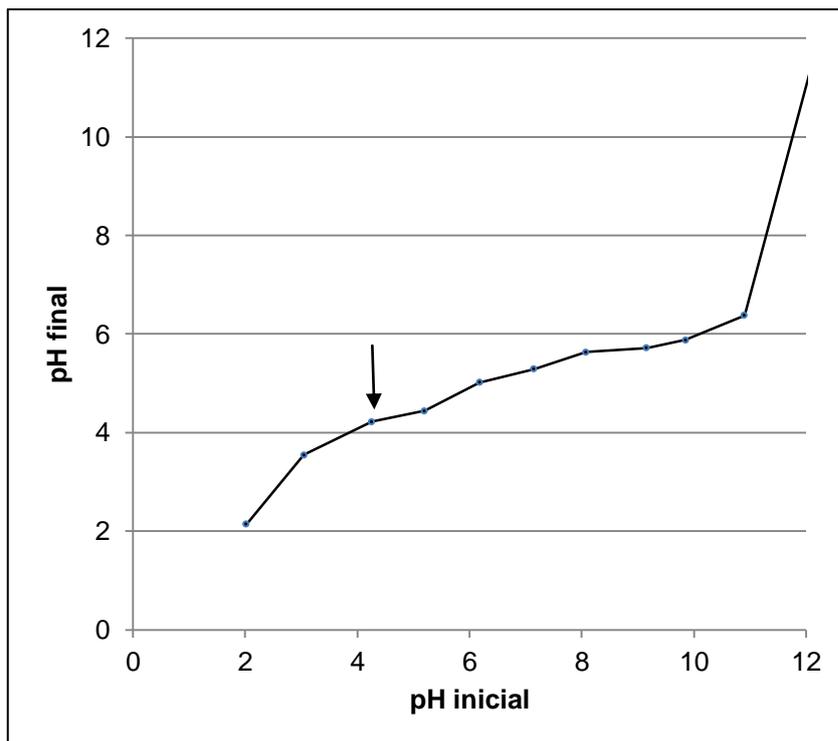


Figura 8: Resultado da análise ponto de carga zero. A flecha indica o pH_{pcz}.

5.5 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

A Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do lodo *in natura* é apresentado na Figura 9. Ela foi usada para identificar os principais grupos funcionais presentes na estrutura do lodo *in natura*. As posições das bandas nos espectros do infravermelho são apresentadas em comprimento de onda (cm^{-1}) e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (%T). As bandas são usadas como indicativo de quais grupamentos característicos estão presentes nas amostras (SONAI, 2012).

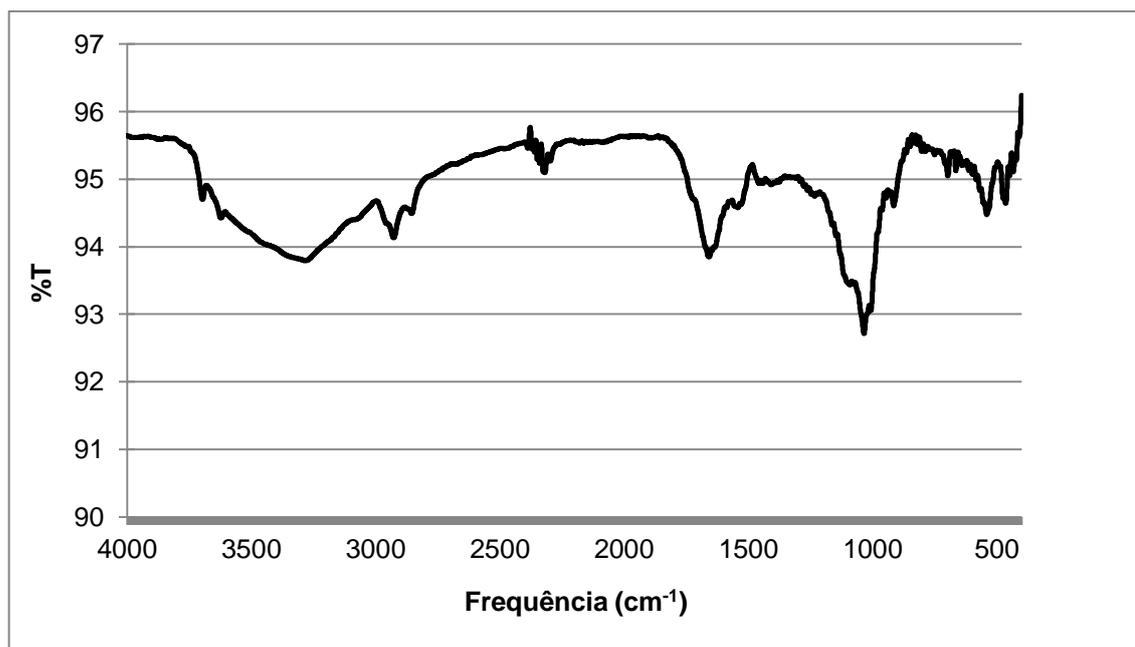


Figura 9: Espectro de Infravermelho do lodo de esgoto *in natura* seco a 80°C.

As principais bandas encontradas e seus respectivos grupamentos contidos na superfície do lodo de esgoto pela análise de FTIR estão apresentadas no Quadro 6.

Assim, pela análise do FTIR na superfície do lodo de esgoto *in natura* foi observada a presença dos seguintes grupos funcionais: ácidos carboxílicos, aminas primárias e secundárias, álcoois, fenóis e alcanos.

Regiões (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
1800 – 1650	Ácido carboxílico (C=O)
3500 – 3200	Amina primária e secundária (N-H)
1300 – 1000	Álcool ou fenol
3000 – 2840	Alcano (C-H)

Quadro 6: Grupos funcionais referentes aos comprimentos de onda encontrados na superfície do lodo de esgoto.

Fonte: Adaptado de Lopes, 2004.

5.6 GRUPOS FUNCIONAIS – MÉTODO DE BOEHM

Na superfície do lodo tratado quimicamente com ácido sulfúrico a característica encontrada predominantemente foi ácida, pois os grupos funcionais encontrados em maior quantidade foram os ácidos (acidez total, ácidos carboxílicos e lactonas). Já para os grupos funcionais básicos, foram encontrados valores muito baixos, e em alguns casos não foram encontrados (Tabela 11). A mesma característica ácida foi encontrada na análise de ponto de carga zero.

Tabela 11: Caracterização química do material adsorvente.

Grupo Funcional	Eq.g/10g de adsorvente
Acidez total	0,32
Ácidos carboxílicos	0,04
Lactonas	0,04
Compostos fenólicos	n.d ¹
Basicidade	0,02

1 - n.d: não detectado.

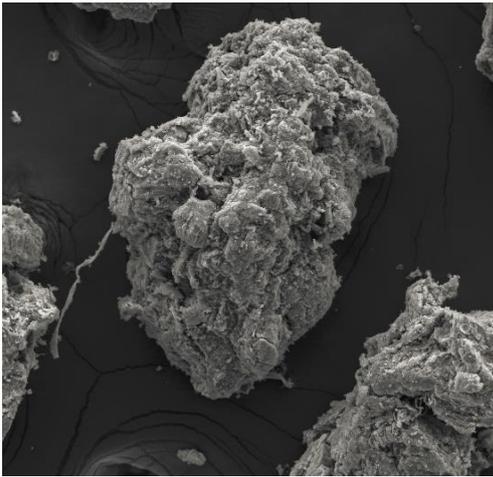
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As superfícies do lodo tratado termicamente e dos adsorventes preparados (com alúmen de potássio e com ácido sulfúrico), são apresentados nas Figuras 10 a 12 . Os poros são visíveis, e observa-se que o tamanho dos poros é diferente entre os tratamentos químicos onde o tratamento com ácido sulfúrico demonstrou maior tamanho de poros.

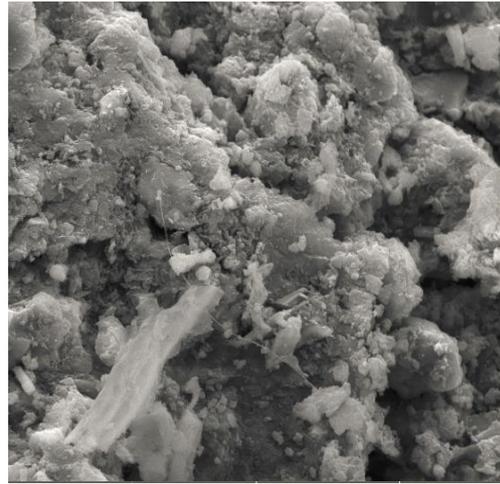
Segundo Ruthven (1984), a adsorção ocorre de forma intensa nos microporos, mas são nos mesoporos e macroporos que há a movimentação do adsorbato para o interior da partícula do adsorvente, sendo estes de suma importância.

Foram encontrados alguns elementos, em diferentes concentrações, nos materiais, são eles: carbono (C), oxigênio (O), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), ferro

(Fe), e zinco (Zn). Na tabela 12, estão especificados a porcentagem destas substâncias para o lodo e os adsorventes. A presença maciça de carbono e oxigênio explica-se pelo lodo ser um composto orgânico, já as diferentes concentrações dos outros componentes, deve-se aos diferentes tratamentos químicos aplicados.

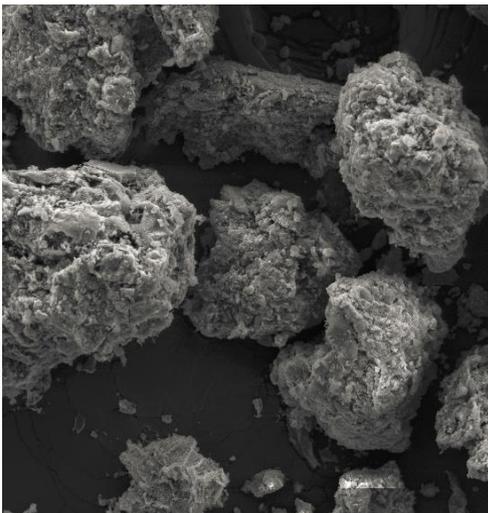


a)

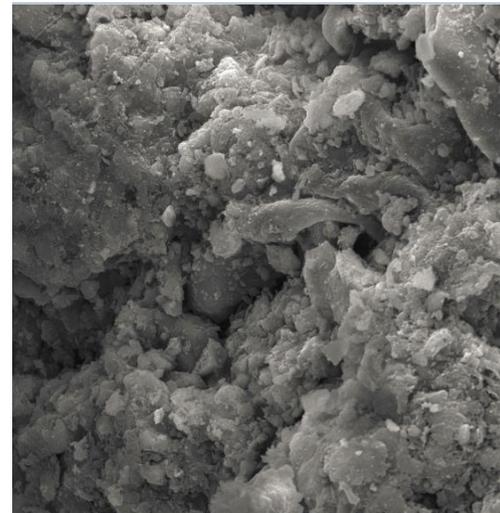


b)

Figura 10: Micrografias para o lodo tratado termicamente a) aumento de 500 vezes, b) aumento de 4000 vezes.



a)



b)

Figura 11: Micrografias para o lodo tratado termicamente e quimicamente com ácido sulfúrico: a) aumento de 500 vezes, b) aumento de 4000 vezes.

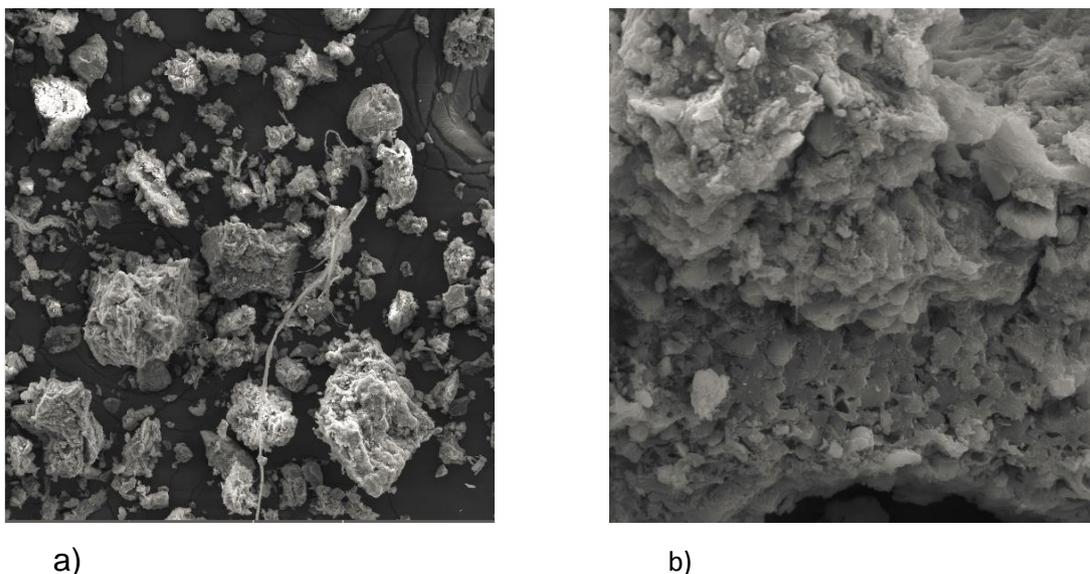


Figura 12: Micrografias para o lodo tratado termicamente e quimicamente com alumínio de potássio: a) aumento de 500 vezes, b) aumento de 4000 vezes.

Tabela 12: Elementos encontrados no lodo tratado termicamente e lodo tratado termo e quimicamente.

Concentração (%)	C	O	Mg	Al	Si	P
Material						
Lodo tratado termicamente	33,63	42,99	0,30	4,95	5,41	1,44
Lodo tratado termo e quimicamente com H ₂ SO ₄	44,75	38,08	0,45	3,44	6,63	0,51
Lodo tratado termo e quimicamente com alumínio de potássio	43,65	40,50	0,29	2,46	5,47	0,95
Concentração (%)	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Material						
Lodo tratado termicamente	1,81	n.d	0,11	0,95	0,89	7,35
Lodo tratado termo e quimicamente com H ₂ SO ₄	0,70	0,07	0,06	0,32	0,74	4,24
Lodo tratado termo e quimicamente com alumínio de potássio	0,62	n.d	0,12	0,84	0,29	4,69

5.8 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Para obter os ajustes cinéticos foram utilizadas as equações linearizadas (Equações 5 e 8) e utilizou-se o *software* Excel para obter os ajustes (Figura 13 e 14). Os parâmetros do modelo de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem são apresentados na Tabela 13. Foi constatado que o modelo o qual melhor se ajustou aos dados experimentais foi o pseudo-segunda-ordem ($R^2 = 0,999$), ele se aplica para adsorção em fase sólida. Notou-se que a partir do ponto de 24 horas a concentração residual permaneceu constante, ou seja, este é o tempo de equilíbrio observado experimentalmente. Contudo, o modelo de pseudo-segunda-ordem é frequentemente citado na literatura como o melhor ajuste aos dados experimentais (SILVA; SANTOS; SILVA FILHO, 2013; SONAI, 2012).

Para o corante RR2, a concentração de 500 mg·L e pH 2, Sonai (2012) encontrou, que para o modelo de pseudo-segunda-ordem o q_e foi de 84,0 mg·g⁻¹. Isto ocorreu, pois utilizou a concentração do adsorvente de 2,0 g·L⁻¹. Também estudou para outras concentrações, como para 5,0 g·L⁻¹, onde $q_e = 105,0$ mg·g⁻¹ e também para 10,0 g·L⁻¹, sendo $q_e = 108,8$ mg·g⁻¹.

Portanto, observa-se que ao aumentar a quantidade de adsorvente na solução eleva-se a quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio. Para a adsorção do corante amarelo remazol GR, a concentração utilizada do adsorvente foi de 0,5 g·0,05 L⁻¹, por isto, o q_e encontrado é menor ao de Sonai.

Tabela 13: Parâmetros obtidos pelas cinéticas de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para remoção do corante amarelo remazol GR (500 mg/L).

Modelo de pseudo-primeira-ordem			
Parâmetros			
k_1 (min ⁻¹)		q_e (mg·g ⁻¹)	R^2
10,927		4,42	0,882
Modelo de pseudo-segunda-ordem			
Parâmetros			
k_2 (g·m ⁻¹ ·min ⁻¹)		q_e (mg·g ⁻¹)	R^2
0,0423		33,91	0,999

Figura 13: Ajuste linear cinético para os dados experimentais utilizando o modelo de pseudo-primeira-ordem. Concentração do corante 500 mg/L, a pH 2.

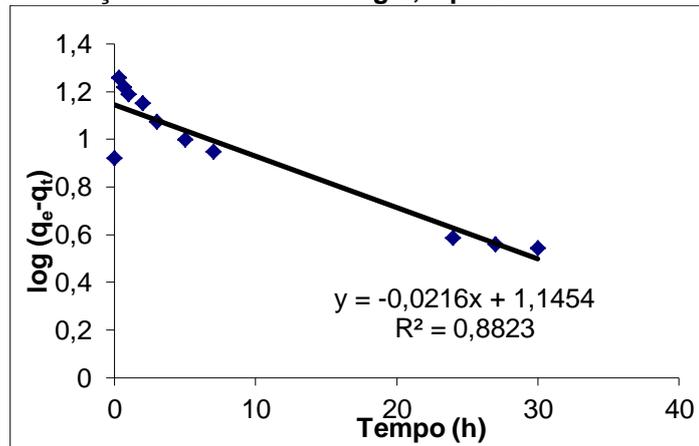
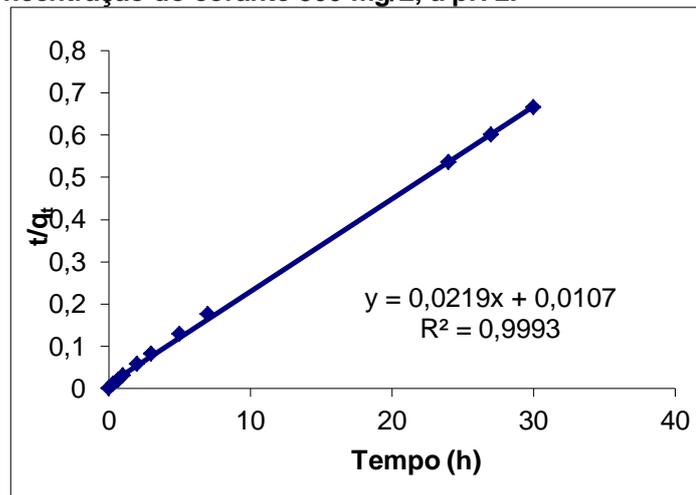


Figura 14: Ajuste linear cinético para os dados experimentais utilizando o modelo de pseudo-segunda-ordem. Concentração do corante 500 mg/L, a pH 2.



5.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção foi obtida a temperatura de 24°C e a diferentes concentrações do corante, 0, 20, 30, 60, 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 1000 mg/L, o comprimento de onda utilizado para as leituras de absorvância foi de 412 nm e assim foi calculada a quantidade de corante residual, utilizando a Equação obtida na curva de calibração (Figura 4).

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando o ajuste não linear do *software Origin* e então obtidas as

curvas, os valores de R^2 e dos parâmetros de Langmuir e Freundlich (Figura 15 e Tabela 14). Com isto, foi possível determinar que a isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio foi o modelo de isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,813$).

Ao analisar os parâmetros de ambos os modelos, notou-se que quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (q_m), no modelo de Langmuir, foi próxima ao encontrado experimentalmente (59,73 mg/g). Já o valor encontrado para n , no modelo de Freundlich, demonstra que a adsorção foi favorável ($n < 10$). Na figura 15 nota-se que os modelos obtiveram curvas convexas, ou seja, adsorção favorável (Figura 2).

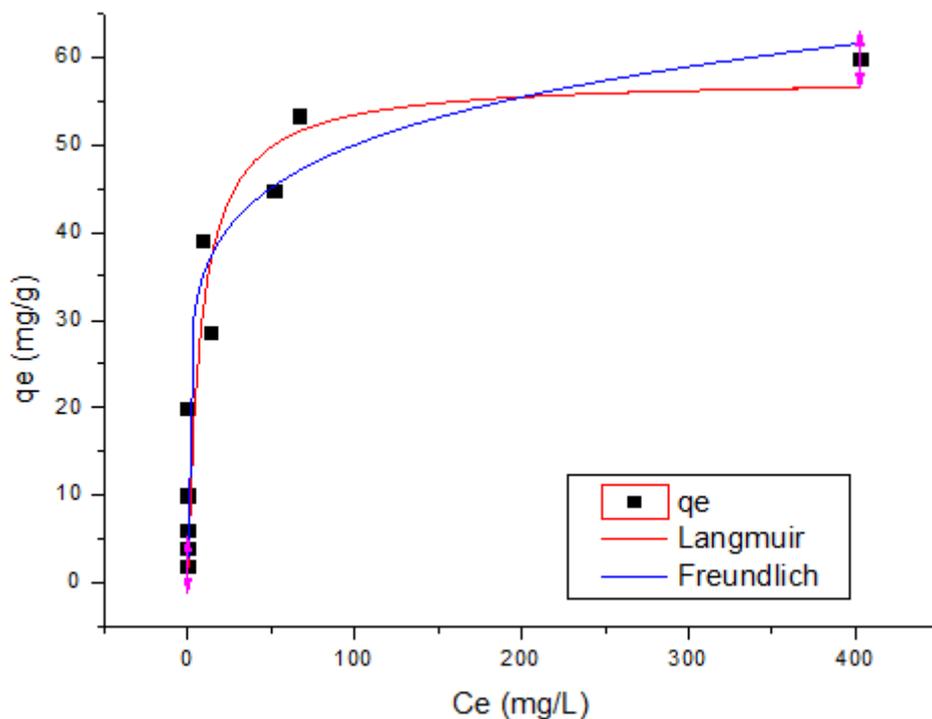


Figura 15: Isotherma de adsorção do corante amarelo remazol GR.

Ao utilizar a paligorsquita natural para adsorvente o corante amarelo remazol GR, Silva, Santos e Silva Filho (2013) encontraram que a temperatura de 25°C houve um melhor ajuste ao modelo de Langmuir. A adsorção máxima encontrada foi de 26,811 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo assim, o lodo se mostrou mais eficaz para a adsorção deste corante ($q_m = 57,645 \pm 7,77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

O parâmetro n de Freundlich encontrado para a paligorsquita natural foi de 2,27, valor inferior ao do lodo de esgoto. Porém, ambas estão na faixa de 0 a 10, sendo então adsorções favoráveis (SILVA; SANTOS; SILVA FILHO, 2013).

Tabela 14: Parâmetros obtidos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich para remoção do corante amarelo remazol GR.

Modelo de Langmuir			
Parâmetros			
q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	
$57,645 \pm 7,77$	$0,125 \pm 0,08$	0,802	
Modelo de Freundlich			
Parâmetros			
K_f ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	n	R^2	
$25,07 \pm 7,45$	$6,68 \pm 2,92$	0,813	

5.10 VIABILIDADE PARA REÚSO

As análises para verificar a viabilidade para reúso foram realizadas pelo Laboratório para Garantia da Qualidade (LGQ), localizado em Francisco Beltrão – Paraná, a qual utilizou a metodologia *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (SMEWW), 22ª edição, de 2012.

Os resultados encontrados estão na Tabela 14, a seguir:

Tabela 15: Resultados das análises para o reúso.

Parâmetros	Cor (uH)	Dureza (CaCO_3) (mg/L)	Ferro (mg/L)	Manganês (mg/L)	pH	SDT (mg/L)	Sólidos Suspensos (mg/L)
	1	20	0,2	0,03	4,23	50	2

Ao analisar os resultados obtidos com o apresentado no Manual de Orientações para o Setor Industrial - Conservação e Reúso de Água (Tabela 3), nota-se que o valor encontrado para o ferro e manganês na amostra é superior ao

recomendado para os processos de lavagem, branqueamento e tingimento. Porém, eles se enquadram para engomagem⁶, onde o valor para o pH se encontra fora do recomendado. Isso ocorre, porque o material utilizado como matéria-prima, lodo de esgoto, apresenta altos teores de ferro (Tabela 12) e manganês e sua composição. Dessa forma, pode-se aumentar o tempo do tratamento químico do adsorvente ou a concentração de ácido sulfúrico com o objetivo de eliminar essas impurezas que o adsorvente libera para a solução durante o processo de adsorção.

Twardokus (2004) preparou a partir da mistura entre lodo físico-químico e biológico adsorventes, e os ativou por pirólise seguida de tratamento químico (com H_2SO_4 ou H_3CCOOH). Seu objetivo foi adsorver o corante *Reactive Red 141* (RR141), visando avaliar a qualidade da regeneração de banhos de tingimento. Obteve-se que para que seja viável é necessário controlar a concentração do corante nas correntes líquidas, bem como a condutividade elétrica e o pH, pois esses parâmetros influenciam significativamente para a aplicação da água de reúso. Visto que, o processo de tingimento necessita de uma água mais “pura”.

Portanto, o efluente tratado possui características as quais permite reutilizar a água no processo produtivo na indústria têxtil, mas apenas no processo de engomagem, desde que ocorra um simples ajuste de pH.

⁶ Engomagem é o processo anterior à tecelagem. Ocorre como processo contínuo, em máquinas onde os fios são desenrolados, e mergulhados em banhos contendo a goma. A goma torna a superfície do fio mais lisa, sem fibras projetadas lubrificando-as e diminuindo suas tensões e os atritos (ALCÂNTARA & DALTIM, 1995).

6 CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas com o estudo da remoção do corante Amarelo Remazol GR, utilizando o lodo de esgoto, tratado térmica e quimicamente, são apresentados a seguir:

- Com o planejamento experimental, 2², foi possível constatar que o reagente, concentração e pH da solução mais eficaz para adsorção do corante Amarelo Remazol GR (200 ppm) mais eficaz foi obtido para o lodo tratado térmica e quimicamente com ácido sulfúrico, a 0,2 mol·L⁻¹ e solução de corante pH 2. Porém, o lodo de esgoto tratado termicamente também se mostrou eficaz na remoção, o que pode ser uma alternativa mais econômica, para situações onde não é necessário que todo o corante seja removido, onde o uso do efluente seja menos nobre ou no descarte em corpos hídricos.
- A caracterização da superfície do adsorvente mais eficiente, demonstrou caráter ácido, pois apresentou pH_{pcz} 4,2. Com o método de Boehm confirmou-se esta característica, pois os grupos funcionais encontrados em sua maioria foram ácidos.
- O ajuste dos resultados experimentais aos modelos de isothermas, obteve-se que o modelo que melhor ajustou-se foi o de Freundlich ($R^2 = 0,813$). Portanto, a superfície do adsorvente é heterogênea e por isso não assume capacidade de monocamada. Além disso, a curva da isoterma foi convexa, ou seja, a adsorção é favorável.
- Com o modelo de isoterma de Langmuir obteve-se que a quantidade máxima adsorvida do soluto em equilíbrio (q_m) foi 57,645 mg/g \pm 7,77, e ela foi similar ao obtido experimentalmente $q_t = 59,73$ mg/g. Portanto, o ajuste dos resultados experimentais é admissível.
- Em relação aos ajustes cinéticos pode-se concluir que o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda-ordem ($R^2 = 0,999$), com o tempo de equilíbrio de 24 horas.
- Por fim, concluiu-se que é possível realizar o reúso do efluente tratado no processo de engomagem desde que seja realizado um ajuste simples de pH, pois os outros resultados obtidos para os parâmetros para qualidade da água estão dentro

do determinado pelo Manual de Orientações para o Setor Industrial - Conservação e Reúso de Água. Porém, para outros processos deve-se tomar medidas para que a concentração de ferro e manganês seja menor, assim, podendo realizar o reúso para outras etapas do processo produtivo na indústria têxtil.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 10004 - Resíduos Sólidos – Classificação**. 2 ed. Comissão de Estudo Especial Temporária de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro. 2004.

ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. s/d. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp> Acesso em: 16 de abril de 2015.

ALCÂNTARA, Maria Regina; DALTIM, Decio. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, São Paulo, 1996.

BASTIAN, E. Y. O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil** / Elaboração Elza Y. Onishi Bastian, Jorge Luiz Silva Rocco ; colaboração Eduardo San Martin ... [et al.,.]. - São Paulo : CETESB : SINDITÊXTIL, 2009. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/guia_textil.pdf>, acesso em 20 de abril de 2015.

BERTOLINI, Tharcila Colachite Rodrigues. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio**. 2014. 164 f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BOEHM, Hans. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145 – 149, 2002.

BRILHANTE, Ogenis Magno; CALDAS, Luis Querino de A. **Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 1999.

CEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente. **Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais**. Resolução n. 70, Paraná, 01 de outubro de 2009. Anexo 7 - Padrões para o lançamento de efluentes líquidos.

CESTARI, Antonio Reinaldo; VIEIRA, Eunice F.S.; VIEIRA, Gláucia S.; ALMEIDA, Luis E. Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 402–411, New York, 2007.

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

CNRH, Conselho nacional de recursos hídricos. **Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências**. Resolução n. 54, de 28 de novembro de 2005.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.

DABROWSKI, Andrzej. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 – 224, Amsterdam, 2001.

ECO-92. Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento. **Agenda 21**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 1995.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. Minas Gerais: 2014. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf> Acesso em: 28 abr. 2015.

FREITAS, Alessandra Ferraiolo de. **Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestre em Ciências em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2005.

GEADA, Oriana Maria Ribeiro Neves Duarte. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho**. 128 f. 2006 Dissertação (Mestre em Engenharia do Ambiente), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2006.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, n. 23, São Paulo, 2009.

HO, Yuh-Shan. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451- 465, 1999.

JERÔNIMO, Carlos Henrique. Uso de técnicas combinadas para o tratamento de efluentes têxteis: separação Físico-Química e Fotodegradação UV-H₂O₂. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1626-1638, set-dez, 2012. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/viewFile/6244/pdf>> Acesso em: 07 mai 2015.

KLAASSEN, Curtis D.; WATKINS, John B. **Fundamentos em Toxicologia de Casarett e Doull**. 2ª ed, 460 p. Porto Alegre: AMGH, 2012.

KIRAN-CILIZ, Nilgun. Reduction in resource consumption by process modifications in cotton wet processes, **Journal of cleaner production**, v. 11, 481-486, Oxford, 2003.

LEAL, Tarcísio Wolff. **Tratamento de efluentes têxteis por processos adsorptivos visando o reúso da água**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

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

LUZ, Adriana Dervanoski da. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. 193 f. Tese (Doutor em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2012.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, s/d.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida – Soluções Energéticas para a Amazônia**. 1 ed., 190 p. Brasília, 2008.

MEIRELES, Gabriela. **Avaliação eco/genotoxicológica dos corantes têxteis Reactive Blue 4 e Reactive Blue 15**. 2013. 76 f. Dissertação (Mestre em Ciências) Universidade de São Paulo – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto – SP, 2013.

MIERZWA, José Carlos. **O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria estudo de caso da Kodak Brasileira**. 2002. 367 f. Tese (Doutor em Engenharia) Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo – SP, 2002.

MIERZWA, José Carlos; HESPANHOL, Ivanildo. **Água na indústria: uso racional e reúso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 143 p.

MOCELIN, Cristiane. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: Produção de adsorvente e óleos Combustíveis**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2007.

MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010.

NUNES, José Alves. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. 6ª ed. Aracaju: J. Andrade, 2012. 315 p.

OLIVEIRA, Silze Pires; SILVA, Weber Lara Lima; VIANA, Rúbia Ribeiro. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em

caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Associação Brasileira de Cerâmica**, n. 59, p. 338 – 344, 2013.

PERNAMBUCO (Estado). Secretaria de ciência, tecnologia e meio ambiente. Companhia pernambucana do meio ambiente. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil**. Recife, 2001.

PERUCH, B. M. G., **Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 120 f. 1997. Dissertação Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.

RADOVIC, L. R.; SILVA, I.F.; UMEA, J.I.; MENÉNDEZA, J.A; LEON, C.A. Y Leon, SCARONIA, A.W. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1339 – 1358, 1997.

REIS, Glaydson Simões dos; SAMPAIO, Carlos Hoffman. Produção de adsorvente alternativo a partir de lodo de esgoto e sua aplicação no tratamento de água contaminada com íon de chumbo. **XXI Jornadas de Jóvenes Investigadores de AUGM: Corrientes**, 2013.

RESENDE, Leticia Passos. Reúso na indústria têxtil e lavanderias. **Hydro**, n. 66, 66 p. São Paulo: Aranda Editora, abril de 2012.

ROCHA, Fábio R. P.; TEIXEIRA, Leonardo S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 807 – 812, São Paulo, 2004.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption process**. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SAVOVA, D.; PETROV, N.; YARDIM, M.F.; EKINCI, E.; BUDINOVA, T.; RAZVIGOROVA, M; MINKOVA, V. The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. **Carbon**, v. 41, p. 1897 – 1903, 2003.

SILVA, Marcos Pereira. da. **Paligorsquita Natural aplicada a remoção do corante Amarelo Remazol GR e do Íon Pb⁺²**. 2013. 113 f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, 2013.

SONAI, Gabriela Gava. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis**. 2012. 151 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2012.

TWARDOKUS, Rolf Guenter. **Reúso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. 136 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2004.

VASQUES, Andressa Regina; SOUZA, Selene M. A. Guelli U. de; WEISSENBERG, Leticia; SOUZA, Antônio Augusto Ulson. de; VALLE, José Alexandre Borges.

Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng Sanit Ambient**, v.16, n.3, 245-252, 2011.

VILAR, Vítor Jorge Pais. **Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extracção de agar**. 2006. 512 f. Dissertação (Doutor em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto – Portugal, 2006.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2005.

WORLD DYE VARIETY. Disponível em: <<http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-yellow-15.html>>. Acesso em: 18 mai. 2015.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 403 – 415, 2007.

ZANONI, Maria Valnice B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61 – 64, 2001.