



UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MULTICAMPI APUCARANA E LONDRINA

ELAINE BASILIO FIGUEIREDO

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE CONTAMINANTE AQUÁTICO COM CATALISADORES
A BASE DE LODO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

APUCARANA

2023

ELAINE BASILIO FIGUEIREDO

**OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE CONTAMINANTE AQUÁTICO COM CATALISADORES
A BASE DE LODO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

**CATALYTIC OXIDATION OF AQUATIC CONTAMINANT WITH CATALYST - BASED
ON WATER TREATMENT SLUDGE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental / multicampi Apucarana e Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Engenharia Ambiental

Linha de Pesquisa: Tecnologias Ambientais

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Ana Maria da Cruz Ferrari

APUCARANA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina



ELAINE BASILIO FIGUEIREDO

**OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE CONTAMINANTE AQUÁTICO COM CATALISADORES A BASE
DE LODO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 28 de Fevereiro de 2023

Ana Maria Da Cruz Ferrari, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Flavia Sayuri Arakawa, Doutorado - Centro Universitário de Maringá - Ceumar (Cesumar)

Dra. Rubiane Ganascim Marques, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 28/02/2023.

Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã, por terem sido minha base e força nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da vida e por sempre guiar meus passos.

Aos meus pais, Edson e Márcia, pelo amor, carinho, compreensão e por não medirem esforços para que tudo isso se tornasse possível.

À minha irmã Vanessa, que mesmo longe, sempre esteve me encorajando e me inspirando a seguir em frente.

Agradeço, em especial, as melhores amigas que alguém poderia ter: Bia e Letícia. Gratidão pela amizade, por serem força, acalento, incentivo e por acreditarem em mim muito mais que eu mesma.

À minha orientadora, Prof^a Ana Maria, pela amizade construída ao longo do tempo, pela leveza, confiança, sugestões, críticas e pela paciência que muito contribuíram com o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos amigos de laboratório, Carlos, Giovana e Bruna pela ajuda com o desenvolvimento dessa pesquisa, pelas risadas e momentos de conversa.

Ao laboratório multiusuário da UTFPR campus Apucarana e campus Londrina pelas análises realizadas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance code 001.

“Ao final do dia, podemos aguentar muito mais do que pensamos que podemos.” Frida Kahlo

RESUMO

No processo de tratamento de água é gerado um resíduo (lodo) cuja destinação final adequada tem se tornado um desafio para as empresas de saneamento devido a sua composição e o volume gerado. Diante desse entrave, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de material catalítico a partir do lodo de estação de tratamento de água e a aplicação na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO), utilizando o corante azul de metileno como poluente modelo. A síntese dos catalisadores ocorreu por meio de processo térmico e químico aplicados ao lodo. No processo térmico, o lodo foi carbonizado em forno mufla a 600°C, 700°C e 800°C. Posteriormente, as amostras pirolisadas foram modificadas quimicamente com ácido fosfórico. Os materiais catalíticos obtidos foram caracterizados quanto a suas composições químicas, características físicas e texturais. Por fim, testes de oxidação catalítica foram empregados visando correlacionar a eficiência na remoção do poluente azul de metileno com os diferentes tratamentos aplicados ao lodo. Mudanças nas medidas de área superficial e na morfologia foram observadas nos diferentes carvões a medida em que houve aumento na temperatura de carbonização. Além disso, após a carbonização foi observado um aumento na concentração de ferro presente nos catalisadores. A maior eficiência na remoção do azul de metileno por oxidação catalítica foi de 97,31% obtida pelo carvão pirolisado a 800°C modificado quimicamente, o qual apresentou a melhor eficiência entre os carvões estudados. Os resultados se mostraram satisfatórios para as condições experimentais adotadas, evidenciando o potencial do lodo como um precursor para materiais catalíticos.

Palavras-chave: Síntese de catalisador; Lodo de tratamento de água; Poluentes emergentes; Oxidação catalítica.

ABSTRACT

A type of waste (sludge) is generated in the water treatment process, whose proper final destination has become a challenge for sanitation companies due to its composition and volume generated. Given this obstacle, the aim of this study was to synthesize a catalytic material from water treatment plant sludge and apply in catalytic oxidation with hydrogen peroxide (CWPO), using methylene blue dye as a model pollutant. The synthesis of the catalysts occurred through a thermal and chemical process applied to the sludge. In the thermal process, the sludge was carbonized in a muffle furnace at 600°C, 700°C, and 800°C. Subsequently, the pyrolyzed samples were chemically modified with phosphoric acid. The catalytic materials obtained were characterized according to their chemical composition, physical and textural characteristics. Finally, catalytic oxidation tests were used to correlate the efficiency of removing the methylene blue pollutant with the different treatments applied to the sludge. Changes in surface area measurements and morphology were observed in the different coals as the carbonization temperature increased. In addition, an increase in the concentration of iron present in the catalysts was observed after carbonization. The highest efficiency in the removal of methylene blue by catalytic oxidation was 97,31% obtained by the chemically modified pyrolyzed coal at 800°C, which presented the best efficiency among the studied coals. The results were satisfactory for the experimental conditions adopted, showing the potential of sludge as a precursor for catalytic materials.

Keywords: Catalyst synthesis; Water treatment sludge; Emerging pollutants; Catalytic oxidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular do azul de metileno.	23
Figura 2 - Lodo de ETA antes e após a desagregação dos torrões.	28
Figura 3 - Curvas termogravimétricas do lodo <i>in natura</i>	36
Figura 4 - Difratomogramas de Raios - X do lodo <i>in natura</i> e dos catalisadores.	37
Figura 5 - Micrografia do lodo <i>in natura</i> obtida por MEV.	38
Figura 6 - Micrografias dos carvões de lodo obtidas por MEV: (A) CL 600; (B) CL 700; (C) CL 800.	39
Figura 7 - Micrografias dos carvões ativados obtidas por MEV: (A) CA 600; (B) CA 700; (C) CA 800.	40
Figura 8 - Isotermas de adsorção - dessorção do lodo <i>in natura</i>	42
Figura 9 - Isotermas de adsorção - dessorção dos carvões de lodo e carvões ativados.	43
Figura 10 - Ponto de carga zero dos materiais.	45
Figura 11 - Ensaio preliminares com os catalisadores sintetizados.	46
Figura 12 - Diagrama de Pareto da eficiência de descoloração do azul de metileno em função das variáveis independentes.	48
Figura 13 - Superfície de resposta da eficiência de degradação do corante em função do pH e concentração de H ₂ O ₂	51
Figura 14 - Superfície de resposta da eficiência de degradação do corante em função do pH e massa de catalisador.	51
Figura 15 - Superfície de resposta da eficiência de degradação do azul de metileno em função de concentração de H ₂ O ₂ e massa de catalisador.	52
Figura 16 - Cinética de degradação do corante azul de metileno.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR.....	33
Tabela 2 - Composição elementar do lodo <i>in natura</i> e dos catalisadores sintetizados. .	41
Tabela 3 - Propriedades Texturais do lodo <i>in natura</i> e dos catalisadores.	44
Tabela 4 - Resultados do DCCR da degradação do corante (20 mg L ⁻¹) em 60 min de reação.	46
Tabela 5 - Análise de variância (ANOVA) considerando todos os efeitos.	48
Tabela 6 - ANOVA para o modelo quadrático.....	49
Tabela 7 - Valores críticos para a degradação do Azul de Metileno.	52

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	GERAÇÃO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	16
3.2	CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA 16	
3.3	SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE RESÍDUOS SÓLIDOS	20
3.4	CONTAMINANTES EMERGENTES.....	21
3.4.1	Corantes têxteis.....	22
3.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
3.5.1	Processos Fenton.....	24
3.5.2	Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogênio	26
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	OBTENÇÃO E PREPARO DOS CATALISADORES	28
4.1.1	Ativação Física	29
4.1.2	Ativação Química.....	29
4.2	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	29
4.2.1	Análise termogravimétrica	30
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.2.3	BET (Brunauer - Emmett - Teller).....	30
4.2.4	Difração de Raios - X (DRX).....	31
4.2.5	Ponto de Carga Zero	31
4.3	ENSAIOS PRELIMINARES	31
4.4	CWPO DO AZUL DE METILENO.....	32
4.4.1	Procedimentos de reação.....	32
4.5	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.6	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	34

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LODO <i>IN NATURA</i> E DOS CATALISADORES	35
5.1.1	Análise Térmica	35
5.1.2	Espectrometria de Difração de Raios - X (DRX).....	36
5.1.3	Análise Textural e Morfológica	37
5.1.4	Ponto de Carga zero.....	44
5.2	AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES	45
5.2.1	Ensaio Preliminares	45
5.2.2	Planejamento Experimental.....	46
5.3	SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS	50
5.3.1	Cinética de degradação do azul de metileno.....	53
6.	CONCLUSÃO.....	54
7.	REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional tem requerido uma demanda crescente de água com boa qualidade. Para isso, a indústria de abastecimento de água emprega uma série de técnicas e processos para transformar água bruta em um produto apropriado para o consumo humano (água tratada), atendendo ao padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria GM/MS do Ministério da Saúde nº 888/2021 (BRASIL, 2021).

O tratamento convencional para obtenção de água potável em Estações de Tratamento de Água (ETAs) envolve operações de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (AHMAD et al., 2016). Nesse sistema, é gerado um resíduo denominado lodo de estação de tratamento de água (LETA), cujo gerenciamento tem se tornado um desafio para as empresas de saneamento, devido principalmente, à grande quantidade produzida. Estima-se que, em uma escala global, a produção de lodos de ETA exceda 10.000 toneladas diariamente, e uma única ETA gere cerca de 100.000 toneladas de lodo anualmente (AHMAD et al., 2017; TURNER et al., 2019).

Algumas alternativas de destinação adequada para os LETAs são descritas por diversos autores. Este resíduo pode ser utilizado na compostagem com resíduos urbanos (TEIXEIRA et al., 2011), fabricação de tijolos e cerâmicas (SANTOS et al., 2019), reciclagem de coagulantes (SANTOS et al., 2019) e disposição em solo agrícola (ZHAO et al., 2018).

Embora tais soluções tenham sido apresentadas, elas não retratam propostas viáveis para atender o montante gerado. A inexistência de uma solução sustentável resulta em uma prática ainda muito comum em ETAs: encaminhar esses resíduos aos cursos d'água (CUNHA, 2019). Todavia, o lançamento *in natura* nos sistemas hídricos, constitui-se crime ambiental de acordo com a Lei Federal nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, a qual estabelece sanções àquele que "(...) causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora" (BRASIL, 1998).

Neste contexto, a necessidade por alternativas de destinação adequada para esse material residual tem se tornado urgente (TURNER et al., 2019). Além dos usos

conhecidos, os LETAs apresentam características interessantes para o desenvolvimento de catalisadores, por possuírem em sua composição óxidos de metais (HERRERA et al., 2013). Os principais óxidos presentes no LETA são dióxido de silício (SiO_2), alumina (AlO_3) e hematita (Fe_2O_3). A concentração de hematita no lodo varia entre 5 e 15% em peso (HAGEMANN et al., 2019), o que torna o lodo de ETA um potencial catalisador para reações catalisadas por esse óxido.

Dentre os diversos processos oxidativos avançados (POAs) utilizados na degradação de poluentes orgânicos, a reação de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) tem sido relatada como uma abordagem promissora para a degradação de compostos orgânicos persistentes, devido à utilização de agente oxidante considerado ambientalmente correto e à operação em condições amenas (MUNOZ et al., 2017, YU et al., 2020).

Catalisadores de ferro suportados em materiais sólidos de alta área superficial, como zeólita (YAN et al., 2015, YANG et al., 2018) e carvão ativado (WANG et al., 2017; YU et al., 2020) têm sido promissores para reação de CWPO. Dessa forma, são desejáveis materiais precursores que sejam ricos em ferro e não agridam o meio ambiente.

Nesse contexto, considerando que os LETAs possuem em sua composição altas concentrações de óxidos de metais, assume-se que reutilizá-los como fonte de ferro é uma abordagem promissora para o desenvolvimento de catalisadores eficientes para a remoção de poluentes emergentes.

Dessa forma, por meio da reutilização do lodo de estação de tratamento de água em processos catalíticos, o presente trabalho teve como motivação a busca por solucionar dois problemas ambientais: apresentar uma alternativa de destinação para um material residual e avaliar o seu potencial catalítico na remoção de poluente orgânico.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver catalisadores a partir do lodo residual de estação de tratamento de água e avaliar seu desempenho na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) utilizando azul de metileno como poluente modelo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para cumprir o objetivo geral foi necessário:

- Sintetizar os catalisadores por meio de processos térmicos e químicos;
- Avaliar as características físico – químicas e estruturais dos catalisadores obtidos;
- Avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores em reação CWPO na decomposição do corante azul de metileno por meio da análise da interação das variáveis de processo;
- Analisar a eficiência do tratamento proposto.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 GERAÇÃO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

A água bruta quando captada em um manancial, contém impurezas como microrganismos, partículas coloidais e em suspensão na forma de materiais inertes como areia, silte, argila e substâncias húmicas que lhe conferem cor e turbidez (DASSANAYAKE et al., 2015). Para fins de abastecimento público, é preciso empregar tecnologias de tratamento de água, para que se torne potável, atendendo aos padrões estabelecidos pela Portaria GM/MS do Ministério da Saúde nº 888/2021 (BRASIL, 2021).

Os sistemas de abastecimento de água utilizam uma série de subsistemas, dos quais a estação de tratamento de água (ETA) é parte fundamental para adequação das características de qualidade da água para consumo humano (REALI, 1999). No Brasil, o tratamento mais utilizado é o convencional (FREITAS et al., 2005), o qual consiste em processos e operações de coagulação, floculação, decantação, filtração e cloração (OLIVEIRA; RONDON, 2016).

Para que o tratamento seja bem-sucedido, são empregados produtos químicos. Em destaque, sais de alumínio ou ferro são responsáveis por provocar a desestabilização das partículas coloidais, formando flocos passíveis de sedimentação (REALI, 1999).

No processo de clarificação da água, os flocos formados sedimentam no decantador, formando o lodo, e são retidos por um período de tempo que pode variar de dias até meses (OLIVEIRA; RONDON, 2016). Ainda, segundo o autor, uma outra fonte de produção de lodo ocorre na etapa de filtração, onde são retidos sólidos mais finos.

Segundo Richter (2001), o volume de lodo gerado é diretamente proporcional à quantidade de sólidos presentes na água bruta e à dosagem de coagulante utilizado no processo, podendo variar entre 0,2% e 5% do volume total de água tratada pela ETA.

3.2 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

As características do lodo de estação de tratamento de água (LETA) são bastante variadas (DASSANAYAKE et al., 2015). De acordo com Owen (2002), os LETAs contêm

matéria mineral e húmica, que são removidas da água bruta, e produtos químicos usados como coagulante (sais metálicos) ou auxiliares de coagulação (polímeros). Ahmad et al. (2016) ressaltam, porém, que a proporção desses componentes ou até mesmo a presença de outros compostos, varia conforme a qualidade da água bruta, que não é constante ao longo do ano ou mesmo ao longo do dia.

Sobrinho et al. (2019) ao realizarem a caracterização físico-química de lodos de ETAs convencionais do estado de Pernambuco, observaram um incremento significativo de fração orgânica, podendo ser oriunda de microrganismos, algas ou fitoplanctons, além de poluição carbonácea oriunda do descarte de efluentes e rejeitos não tratados adequadamente nos corpos hídricos.

Ahmad et al. (2016) observam que os lodos de ETA possuem em sua composição uma parte considerável de produtos químicos frequentemente utilizados no tratamento de água. Tradicionalmente, o tratamento convencional tem empregado sais de alumínio e ferro como coagulantes (FILHO, 2009), os quais são agentes inorgânicos não biodegradáveis (CUNHA et al., 2019).

O sulfato de alumínio é um pó ou granulado, que apresenta fórmula química $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, e sua dosagem está relacionada à turbidez, pH e temperatura da água bruta (SCALIZE et al., 2012). Quando adicionado à água, em condições alcalinas, os íons de alumínio (Al^{+3}) são hidrolisados formando precipitados de hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], que também fazem parte do LETA (TURNER et al., 2019). Em geral, outros óxidos, tais como óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de sódio (Na_2O) e óxido de potássio (K_2O) também podem ser encontrados em pequenas porcentagens (AHMAD et al., 2016).

Estudos realizados por Moreira et al. (2011), com resíduos de ETA que utiliza sulfato de alumínio ferroso como coagulante, demonstraram em sua composição grandes quantidades dos elementos Silício (Si), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Titânio (Ti) e Potássio (K); pequena quantidade de Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) e traços de Fósforo (P), Berílio (Be), Sódio (Na), Manganês (Mn), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Bário (Ba), Chumbo (Pb), Estrôncio (Sr) e Ítrio (Y). Para os autores, essas composições estão relacionadas ao tipo de solo onde o manancial de captação se encontra.

O Quadro 1 apresenta os principais elementos encontrados no lodo de ETA. Ao analisar a composição e as porcentagens encontradas, é possível observar semelhanças e diferenças qualitativas e quantitativas de cada amostra. Como destacado, a composição elementar do lodo de ETA está relacionada a fatores do manancial de captação, como extrato geológico, tipo de solo, regime e intensidade de chuvas e produtos empregados no tratamento da água. Esses dados reforçam a importância da etapa de caracterização dos lodos de ETA, uma vez que é a partir dessa investigação que se definem o seu potencial na síntese de catalisadores (SANCHES et al., 2019).

Quadro 1 - Características do LETA em relação aos principais elementos químicos relatados na literatura

Elementos (%)	Codling; Chaney; Mulchi (2000)	Elliott et al. (2002)	Caniani et al. (2013)	Wang et al. (2014)	Kluczka et al. (2017)
Al	6,200	8,910	10,153	7,400	14,850
Fe	20,400	0,366	-	9,700	-
Ca	0,001	0,002	-	1,700	-
Cd	-	-	-	0,000	0,0003
Cr	0,001	-	-	0,006	-
Cu	0,000	-	-	0,005	0,004
K	-	-	-	0,570	-
Mg	0,040	0,012	-	0,140	-
Mn	0,210	-	-	0,190	-
Na	0,012	-	-	-	-
Ni	0,000	-	-	0,002	0,003
Pb	< 1	-	-	0,001	-
Zn	0,002	-	0,002	0,007	0,017

Nota: (-) não informado.

FONTE: A autora (2023).

3.3 SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Os catalisadores derivados de resíduos são sintetizados a partir de materiais procedentes de componentes abundantes e de baixo custo (YI et al., 2019). O material residual de diversas atividades tem sido cada vez mais visado como matéria-prima (BENNETT et al., 2016). Embora utilizados em pequenas quantidades, o custo do catalisador em um determinado processo é potencialmente uma das despesas mais significativas (BROWN et al., 2012). Dessa forma, utilizar material residual na síntese de catalisadores torna o sistema mais econômico e ecologicamente correto (BENNETT et al., 2016).

Segundo Bennett et al. (2016), a síntese de catalisadores heterogêneos a partir de resíduos tornou-se cada vez mais popular nas últimas décadas. Centenas de milhões de toneladas de resíduos sólidos são geradas anualmente, o que reforça a importância de incorporar os catalisadores obtidos a partir desses resíduos nos processos industriais.

Entre os recursos mais abundantes, citam-se os resíduos de biomassa da agricultura (CHEN et al., 2013), lodo residual de estação de tratamento de esgoto (YUAN e DAI, 2014), mineração e fabricação de metais (BALAKRISHNAN et al., 2009), e lama vermelha gerada no processo de beneficiamento da bauxita (POWER et al., 2014). Além desses, Sanchis et al. (2019) e Junior et al. (2020) citam a utilização do lodo de ETA como precursor para obtenção de catalisador.

De acordo com Sanchis et al. (2019), o lodo de ETA pode apresentar bom potencial catalítico, uma vez que a sua composição apresenta alta concentração de óxidos de metais de transição, os quais são ativados para a catálise. De fato, tal característica torna-se importante, uma vez que o desempenho catalítico dos catalisadores depende predominantemente de suas propriedades físico-químicas (LAI et al., 2018; ZHOU et al., 2020).

Pessoa Junior et al. (2020) corroboram afirmando que o lodo de ETA por ser composto principalmente de aluminossilicatos, apresenta potencial atividade catalítica, visto que esses aluminossilicatos estão presentes em diversos catalisadores. Ainda com relação as propriedades do lodo de ETA, estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em amostras de lodos mostraram tamanhos de partículas variados e elevado

número de poros (MAKRIS et al., 2004; IPPOLITO et al., 2011; VILELA, 2020). Essas propriedades, juntamente com as superfícies reativas que os hidróxidos de Alumínio (Al) e Ferro (Fe) possuem, conferem aos lodos alta capacidade de sorção (TURNER et al., 2019), evidenciando sua propriedade catalítica (SANCHES et al., 2019).

Diversos autores demonstraram potencialidade da aplicação do lodo de ETA como precursor de catalisador para diversos fins. Muruganandham et al. (2007) estudaram a eficiência de um catalisador desenvolvido a partir de lodo de ETA na decomposição do ozônio. Estudos mostraram que o catalisador é estável e mantém sua atividade catalítica por até quatro ciclos consecutivos.

Grassi et al. (2020) empregaram lodo de ETA como um catalisador foto-Fenton heterogêneo na remoção do corante de amaranço. Os pesquisadores avaliaram o desempenho catalítico das amostras calcinadas e obtiveram uma eficiência de descoloração de 97% em pH = 2,8, com uma concentração de $H_2O_2 = 5,5$ e $0,75 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador.

Sanches et al. (2019) desenvolveram um catalisador a partir de lodo férrico derivado do tratamento de água para remoção de compostos orgânicos voláteis. Os experimentos do estudo foram conduzidos com o lodo férrico calcinado em diferentes temperaturas (350°C e 550°C). Os resultados mostraram que o catalisador tratado termicamente a 350°C mostrou-se mais ativo. Além disso, os autores relatam também que o lodo se tornou mais reativo que o óxido férrico comercial.

3.4 CONTAMINANTES EMERGENTES

Micropoluentes ou contaminantes de preocupação emergente são substâncias ou compostos químicos caracterizados por apresentar potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente ou à saúde humana, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas (LEI et al., 2015).

De acordo com Bila e Dezotti (2007), a liberação desses poluentes para o meio ambiente provavelmente ocorre há muito tempo, porém, somente nos últimos anos encontraram-se evidências de sua presença, devido ao desenvolvimento de tecnologias

analíticas, visto que as concentrações desses contaminantes na água são muito baixas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} .

Os contaminantes emergentes incluem uma ampla gama de compostos. Dentre eles citam-se compostos de desregulação endócrina, produtos farmacêuticos, detergentes, desinfetantes, agrotóxicos, produtos de cuidados pessoais e corantes sintéticos (GEISSEN et al., 2015; SALIMI et al., 2017; OLADOYE et al., 2022).

3.4.1 Corantes têxteis

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é trazer coloração a um determinado substrato, ou seja, a uma determinada fibra, seja ela sintética ou natural. É importante ressaltar que os corantes têxteis são caracterizados pela sua capacidade de absorver luz visível, na faixa de 400 a 700 nm na região do espectro eletromagnético, razão pela qual atribuem cor a diversos materiais (OLADOYE et al., 2022).

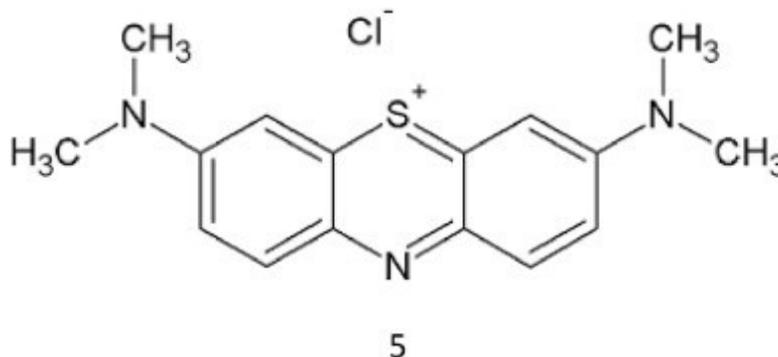
Estima-se que mais de 700.000 toneladas de corantes são produzidas anualmente para utilização nas indústrias têxteis (BURKINSHAW e SALIHU, 2013). Ou seja, o setor têxtil é responsável pela maior parte da produção, uso e descarte de efluentes contendo essas substâncias (DILARRI et al., 2016). Durante a produção e consumo, cerca de 10% destes corantes são descartados em efluentes líquidos, causando diversos problemas ambientais (GHAZI MOKRI et al., 2015).

Os corantes quando presentes no ambiente aquático, mesmo que em concentração muito baixa, são esteticamente desagradáveis e tornam-se um perigo pois são letais a certas formas de vida marinha e, podem diminuir a penetração da luz. Ainda, as partículas de corantes que estão suspensas podem penetrar nas brânquias dos peixes e causar o sufocamento, bem como também, diminuem a capacidade de as algas produzirem alimentos e oxigênio (HOLKAR et al., 2016).

Em maior parte, esses compostos não são degradados pelos métodos convencionais de tratamento (processos biológicos). Sendo assim, mesmo após passarem pelas estações de tratamento de efluentes, continuam livres no meio ambiente, podendo inclusive atingir as águas para abastecimento humano (SOUZA et al., 2016).

O azul de metileno é um composto químico aromático heterocíclico de estrutura planar (Figura 1), catiônico e tiazínico, que é amplamente aplicado nas indústrias têxteis, indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas (KHODAIE et al., 2013; DARDOURI e SGHAEIR, 2017).

Figura 1 - Estrutura molecular do azul de metileno.



FONTE: Oladoye et al. (2022).

Embora a utilização do azul de metileno seja relevante em diversos setores industriais, este composto pode representar uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde humana (DARDOURI e SGHAEIR, 2017; BAYOMIE et al., 2020). Em humanos, o azul de metileno pode induzir várias doenças como cianose, necrose tecidual, aumento da frequência cardíaca, entre outros (YAGUB et al., 2014; STARÓN et al., 2019; CUSIOLI et al., 2020). Desse modo, faz-se necessário o aprimoramento de técnicas avançadas de tratamento de águas residuárias visando a efetiva degradação desses compostos contaminantes (DIN et al., 2021).

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Entre as tecnologias de tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes, podem-se destacar os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (RIBEIRO et al., 2015; CARBAJO et al., 2017).

Os POAs consistem na geração de radicais livres, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de poluentes orgânicos

em meio aquoso (JOSEPH et al., 2009). Segundo Pignatello et al. (2006), os POAs caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Além disso, possuem a capacidade de destruir contaminantes orgânicos dissolvidos, como: hidrocarbonetos halogenados, compostos aromáticos, compostos orgânicos voláteis, detergentes e pesticidas, herbicidas e contaminantes inorgânicos (MUNTER, 2001; LIOTTA et al., 2009; SOON e HAMEED, 2011).

Vários métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir os poluentes orgânicos persistentes (POPs), como ozonização catalítica (SUN et al., 2015), fotocatálise (ZAINUDIN et al., 2010), fenton e eletro-fenton (SU et al., 2012), oxidação catalítica do peróxido de hidrogênio (RIBEIRO et al., 2016), entre outros.

Dentre os POAs, os mais conhecidos e estudados são o Fenton e os processos Fenton modificado (LIOTTA et al., 2009). De acordo com os autores, a oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (Fenton heterogêneo ou Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogênio) é uns dos processos oxidativos avançados mais importantes, envolvendo a geração de radicais hidroxila altamente ativos através da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de um catalisador sólido.

Embora o peróxido de hidrogênio seja um reagente relativamente caro, a oxidação do mesmo se compara favoravelmente aos processos que utilizam oxigênio gasoso, visto que, nesse processo, a ausência de um reagente em fase gasosa minimiza as limitações de transferência de massa, e o peróxido de hidrogênio atua como iniciador de radical livre, fornecendo radicais que promovem a degradação dos compostos orgânicos (LIOTTA et al., 2009).

3.5.1 Processos Fenton

A reação de Fenton foi proposta pela primeira vez em 1866 por Henry J. Fenton, quando o pesquisador observou que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) poderia ser ativado por sais de Fe (II) para oxidar o ácido tartárico (Fenton, 1866). Desde então, Fenton e as

reações relacionadas tornaram-se de grande interesse para os pesquisadores devido à sua relevância (PIGNATELLO et al., 2006; RIBEIRO et al., 2015).

O mecanismo da reação de Fenton é baseado na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da interação entre o peróxido de hidrogênio com o íon ferroso (Fe^{2+}) em meio ácido, produzindo íon férrico (Fe^{3+}) com a formação de íons hidróxido e radicais hidroxila (equação 1). Na sequência, o íon férrico gerado na primeira oxidação reage com o peróxido de hidrogênio, produzindo radicais hidroperoxil e a regeneração do catalisador, conforme descrito na equação 2 (LIOTTA et al., 2009; PIGNATELLO et al., 2006).



De acordo com Ribeiro et al. (2015), as principais vantagens associadas ao processo de Fenton são a facilidade de implementação e operação, eficiência, reagentes de custos relativamente baixos e o fato de não necessitar de energia para a ativação do peróxido de hidrogênio. No entanto, o processo apresenta como principais desvantagens o rápido consumo de Fe^{2+} em comparação com sua taxa de regeneração, a geração de lodo, que por sua vez, necessita de pós processamento, e faixa de pH de operação limitada (2-4). Em relação a este último, o ferro atua como catalisador com máxima atividade catalítica em pH 3, devido principalmente, à precipitação de hidróxido férrico em pH mais elevado (PIGNATELLO et al., 2006).

À vista disso, os esforços da comunidade científica vêm sendo no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com alta atividade catalítica e estabilidade de longo prazo, visando a aplicação em reação Fenton modificado (MIRZAEI et al., 2017).

Reação Fenton modificado usando catalisadores sólidos em vez de Fe^{2+} têm recebido atenção crescente devido à sua abundância, boa biocompatibilidade, toxicidade comparativamente baixa e disponibilidade imediata (WANG et al., 2021).

3.5.2 Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogênio

Dentre os POAs, a oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) é reconhecida como uma tecnologia de baixo custo, pois opera com equipamentos simples e condições amenas (pressão atmosférica e temperatura relativamente baixa) (RIBEIRO et al., 2016; WANG et al., 2017). Tal tecnologia emprega peróxido de hidrogênio como fonte de oxidação e um catalisador heterogêneo adequado para promover sua oxidação parcial em radicais hidroxila, espécies altamente oxidantes capazes de mineralizar compostos de forma eficiente. Além disso, essa tecnologia está bem estabelecida como ambientalmente correta, uma vez que seus produtos de transformação são oxigênio e água (WANG et al., 2017).

Os catalisadores heterogêneos empregados em CWPO consistem em uma fase ativa, sendo este, algum metal de transição como o Fe, apoiado em um material com alta porosidade e alta área superficial específica (MARTIN – MARTINEZ et al., 2018).

Um campo de estudo fundamental do processo CWPO é o suporte do catalisador. Alguns materiais citados na literatura usados como suporte incluem argilas pirolisadas (SILVA et al., 2021), alumina (MUNOZ et al., 2017); materiais zeolíticos (CALLEJA et al., 2005); lama vermelha (YU et al., 2021), materiais mesoestruturados (SHUKLA et al., 2010) e carvão ativado (WANG et al., 2017). Os carvões ativados têm sido usados como catalisadores, uma vez que, devido às suas propriedades de superfícies, a decomposição de peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila ocorre em um mecanismo semelhante ao processo de Fenton (MARTIN – MARTINEZ et al., 2018).

Diversos autores têm tentado melhorar as propriedades de carvões ativados para aplicação em CWPO através da modificação química de sua superfície (SANTOS et al., 2009; GOMES et al., 2010; RIBEIRO et al., 2013), uma vez que, os grupos básicos aumentam a decomposição de peróxido de hidrogênio e grupos ácidos retiram elétrons da superfície do carbono, dificultando seu uso no ataque de peróxido, o que pode resultar na restrição de reações secundárias como recombinação de radicais (WANG et al., 2017).

Os carvões ativados têm sido sintetizados por métodos de ativação física e química a partir de diversos resíduos com boas propriedades mecânicas e porosas como,

resíduos de café, serragem e casca de arroz (DURANOGLU et al., 2010; FLORES - CANO et al., 2016; ÁLVAREZ - TORRELLAS et al., 2017).

De acordo com Wang et al. (2017), a pirólise, um dos métodos de síntese de carvão ativado, permite a produção de materiais com alta resistência e estabilidade, porosidade e área de superfície, além de ser considerada uma opção ecologicamente correta.

Em estudo realizado por Valério Filho et al. (2021), demonstrou-se que o carvão ativado sintetizado a partir da pirólise do lodo de ETA apresentou alta área de superfície ($582,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros ($0,439 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Para a obtenção do carvão ativado, foi realizada a ativação térmica por meio da pirólise do lodo a 550°C e posteriormente, a ativação química por meio da lavagem com ácido clorídrico (HCl).

Cardoso et al. (2019) avaliaram as propriedades adsorventes do lodo de ETA. Para tanto, o lodo foi carbonizado e quimicamente ativado. Segundo os autores, a carbonização do lodo aumentou a concentração de grupos funcionais e a ativação química aumentou a capacidade de adsorção e dessorção, volume e tamanho de poros em duas, três e mais de dez vezes, respectivamente. O estudo concluiu que a associação da carbonização com o processo de ativação química converteu o lodo de ETA em um excelente e promissor material adsorvente.

Outros trabalhos destacam as mudanças estruturais e químicas de carvão obtido pela pirólise de lodo. Mosko et al. (2021), visando estudar a influência da temperatura de pirólise no volume e nas propriedades do material, realizaram a pirólise do lodo a $400 - 800^\circ\text{C}$. Os pesquisadores observaram que o aumento da temperatura de pirólise aumentou o conteúdo relativo de fosfatos e metafosfatos além do aumento da área superficial específica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados com o propósito de determinar a atividade dos catalisadores produzidos a partir de lodo de ETA na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO) do corante azul de metileno. Nesse tópico são apresentados os detalhes e as condições experimentais de cada ensaio, bem como o método analítico utilizado.

4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram obtidos a partir de processos térmicos e químicos aplicados ao lodo de ETA. Este por sua vez, foi obtido da estação de tratamento de água do município de Apucarana – PR. O lodo foi coletado no momento da limpeza dos decantadores, em quantidade suficiente para realização dos ensaios previstos.

As amostras, previamente centrifugadas, passaram por eliminação da umidade residual em estufa de circulação de ar forçado a 120°C. Para desagregação dos torrões formados, o material seco foi moído em moinho de martelos (MARCONI – MA900) localizado no laboratório de cerâmicas da UTFPR campus de Londrina.

Figura 2 - Lodo de ETA antes e após a desagregação dos torrões.



FONTE: A autora (2023).

4.1.1 Ativação Física

A obtenção dos catalisadores por processo térmico seguiu metodologia adaptada de Yu et al. (2021). O lodo seco e triturado foi carbonizado um reator tubular de aço em forno mufla a 600°C, 700°C e 800°C por 180 minutos, com uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ sob atmosfera de N₂, com uma vazão de 10 mL min⁻¹. Os catalisadores preparados a partir da pirólise a 600°C, 700°C e 800°C foram denominados carvão de lodo CL 600, CL 700 e CL 800, respectivamente.

4.1.2 Ativação Química

A ativação química foi realizada seguindo procedimento adaptado de Yu et al. (2020). Uma fração (50 g) de cada amostra ativada por processo físico foi submersa em 200 mL de Ácido Fosfórico (H₃PO₄ – 1 mol L⁻¹) por 24 horas. Siswoyo et al. (2019) constataram que o tratamento do lodo com ácido fosfórico propiciou mudanças significativas na morfologia da superfície dos materiais, aumentando a área superficial e o volume de poros.

A fim de remover o excesso de reagente de ativação, após o tempo de submersão, as amostras foram lavadas com água destilada e Hidróxido de Sódio (NaOH – 0,1 mol L⁻¹) até o pH da solução ficar neutro. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 110°C por 3 horas. Nessa rota metodológica, foram obtidos os catalisadores de carvão ativado denominados CA 600, CA 700 e CA 800.

4.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os ensaios de caracterização foram realizados com o lodo *in natura* e com os catalisadores sintetizados, com o intuito de se obter as informações necessárias sobre o material precursor e os catalisadores preparados.

4.2.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica em que é monitorado a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas (SANTOS et al., 2020). Neste trabalho a análise termogravimétrica do lodo *in natura* foi realizada a fim de analisar a perda de massa do material. A análise foi realizada em Analisador Termogravimétrico (TGA 50, Shimadzu) localizado no laboratório multiusuário da UTFPR campus de Apucarana. A amostra foi inserida em um cadinho de alumina e submetida a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com rampa de aquecimento de 20° até 800°C .

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV foi realizado para verificar a morfologia da superfície do lodo *in natura* e dos catalisadores sintetizados. Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (TESCAN VEGA, Tescan) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) integrado, combinando a análise morfológica com a análise de composição elementar dos materiais. Os equipamentos utilizados para a análise estão localizados no laboratório multiusuário da UTFPR campus de Londrina.

4.2.3 BET (Brunauer - Emmett - Teller)

A área de superfície específica (S_{BET}) dos materiais foi obtida pelo método BET, o qual consiste na determinação do volume de gás adsorvido necessário para que haja a formação de uma monocamada completa na superfície do sólido. A área de superfície específica dos materiais foi obtida a partir de medidas de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K e com pressão relativa (p/p_0) variando de 0 a 0,99 em um analisador de sorção de gás (NOVATOUCH LX2, QuantaChrome), localizado no laboratório multiusuário da UTFPR campus de Apucarana.

4.2.4 Difração de Raios - X (DRX)

A análise de DRX permite identificar as fases cristalinas do material. A análise foi realizada em um difratômetro (D2 Phaser, Bruker) localizado no laboratório multiusuário da UTFPR campus de Londrina. A fonte de raios - X é um tubo de ânodo de cobre com linha de emissão em Cu K α ($\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), operando a uma voltagem em 30 kV e corrente em 10 mA.

4.2.5 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra (MIMURA et al., 2010). Para a análise do pH_{PCZ} dos catalisadores, foi adicionado 0,05 g de catalisador em 20 mL de solução de cloreto de sódio ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sob diferentes valores de pH inicial (2, 4, 6, 8, 10, 12). Para ajuste de pH foi utilizado ácido clorídrico ($\text{HCl} - 1 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 1 \text{ mol L}^{-1}$). As soluções foram submetidas à agitação por 24h. O valor de pH_{PCZ} foi obtido a partir de um gráfico de pH final versus pH inicial (GRASSI et al., 2021).

4.3 ENSAIOS PRELIMINARES

Ensaio preliminares de adsorção foram realizados com o intuito de estudar o processo de adsorção - dessorção na superfície dos catalisadores sintetizados. O experimento foi conduzido em um reator com agitador magnético, durante 60 minutos.

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em duplicata, a temperatura ambiente com uma dosagem de catalisador de 1 g L^{-1} . Os carvões foram dispersos em 200 mL de solução de azul de metileno com concentração de 60 mg L^{-1} . Em intervalos de tempo pré-definidos, alíquotas de 4 mL foram retiradas, filtradas em filtro de seringa (45 \mu m) e lidas em espectrofotômetro UV-Vis (BEL Photonics) no comprimento de onda 665 nm.

A eficiência de remoção do azul de metileno por adsorção foi determinada pela Equação 3:

$$E = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100 \quad (3)$$

Onde: E é a eficiência de adsorção (%), C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}), C_f é a concentração final de corante (mg L^{-1}).

4.4 CWPO DO AZUL DE METILENO

4.4.1 Procedimentos de reação

A eficácia do lodo de ETA como catalisador foi avaliada em relação à degradação do corante azul de metileno. As reações foram realizadas em reator do tipo tanque encamisado de aço inox com capacidade de 500 mL e com sistema de resfriamento por meio de banho termostático (MA - 184, Marconi) ajustado a 27°C. As reações foram realizadas sob agitação magnética, empregando fonte de radiação ultravioleta por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio (80 W, Philips), sem bulbo e protegida em tubo de quartzo fixada na entrada do reator.

Os ensaios de CWPO foram conduzidos em 200 mL de solução de azul de metileno com concentração de 20 mg L^{-1} . Inicialmente, o pH do meio reacional foi ajustado com ácido clorídrico ($\text{HCl} - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, o catalisador foi adicionado ao sistema e agitado por 30 minutos até atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção. Após, H_2O_2 em quantidade estequiométrica necessária para oxidar o corante foi adicionado e a lâmpada foi ligada, momento em que o tempo de reação começou a ser contabilizado.

A quantidade estequiométrica de H_2O_2 necessária para a mineralização completa do azul de metileno foi calculada a partir da Equação 4.



Após 60 minutos de reação, alíquota de 4 mL foi coletada e filtrada em filtro de seringa (45 μm) para separação das partículas do catalisador. A absorbância das

amostras foi medida usando espectrofotômetro UV-Vis (BEL Photonics) no comprimento de onda 665 nm. O peróxido de hidrogênio residual foi determinado de forma semiquantitativa, utilizando Languettes semi-quantitativas (Quantofix, Peroxyde 25) com varetas analíticas para determinação de concentrações entre 0,5 e 25 mg L⁻¹.

4.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A avaliação das variáveis de processo no sistema de CWPO foi realizada por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2³, incluindo seis pontos axiais e três pontos centrais. Como variável dependente foi empregada a eficiência de descoloração (%) e três variáveis independentes: pH da solução, dosagem de H₂O₂ (mg L⁻¹) e massa de catalisador (g L⁻¹), apresentando 5 níveis para cada variável. A faixa de pH avaliada foi de 2,5 a 11,0, valores definidos de acordo com o resultado de pH_{PCZ} do catalisador. A dosagem de H₂O₂ empregada ficou na faixa de 20 – 100% da razão estequiométrica necessária para degradação do corante azul de metileno (ASEMAN-BASHIZ et al., 2020).

O erro puro foi estimado por meio de três repetições no ponto central. O modelo quadrático encontrado foi validado estatisticamente por meio da análise de variância (ANOVA). Os resultados foram analisados por meio do Software Statistica.

Tabela 1- Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH (X ₁)	2,5	3,0	6,5	9,0	11,0
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) (X ₂)	21,69	43,39	65,08	86,78	108,47
Massa de catalisador (g L ⁻¹) (X ₃)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

FONTE: A autora (2023).

4.6 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Com o objetivo de obter a curva cinética, os ensaios foram realizados em duplicata com uma dosagem de catalisador de 2 g L^{-1} . O ensaio cinético foi conduzido em 250 mL de solução de azul de metileno com concentração de 60 mg L^{-1} . Inicialmente, o pH do meio reacional foi ajustado com adição de hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) até pH 10,6. Em seguida, o catalisador foi adicionado ao sistema e agitado por 30 minutos, tempo para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção. Após, foi adicionado $51,7 \text{ }\mu\text{L}$ de H_2O_2 e a lâmpada UV foi ligada, momento em que o tempo de reação começou a ser contabilizado. A reação permaneceu em agitação por 30 minutos e em intervalos de tempo pré-definidos (0, 5, 10, 15, 20 e 30 min), alíquotas de 4 mL foram retiradas, filtradas em filtro de seringa ($45 \text{ }\mu\text{m}$) e lidas em espectrofotômetro UV-Vis (BEL Photonics) no comprimento de onda 665 nm . A concentração de H_2O_2 , massa de catalisador e o valor de pH foram adotados de acordo com os pontos críticos observados no planejamento experimental.

Foi aplicado o modelo pseudo-primeira ordem na forma linear, representado pela Equação 5, onde k é a constante de velocidade da reação (min^{-1}).

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (5)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO *IN NATURA* E DOS CATALISADORES

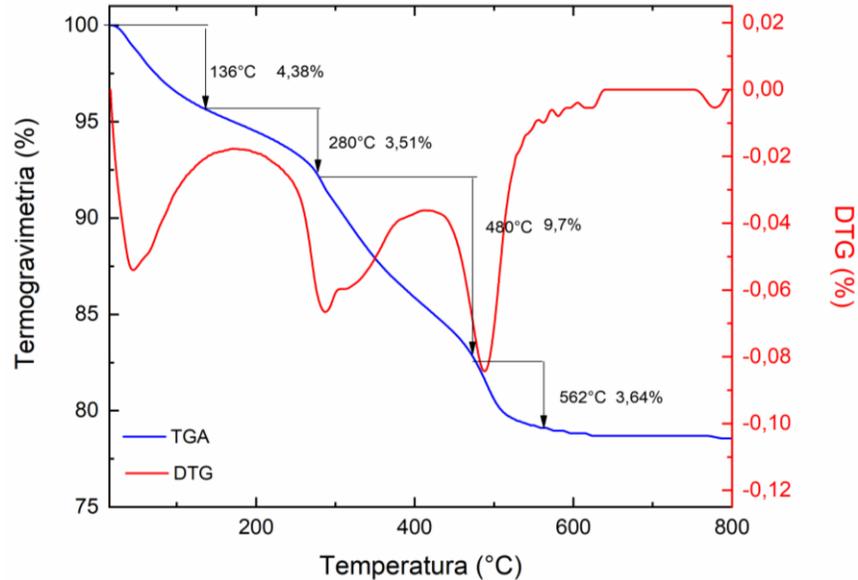
5.1.1 Análise Térmica

A curva de perda de massa (TGA) e taxa de perda de massa (DTG) do lodo *in natura* está representada na Figura 3. A análise térmica mostrou quatro fenômenos endotérmicos: entre 44° e 136°C, 136° e 280°C, 280° e 480°C, 480° e 562°C.

Os picos de perda de massa observados em temperaturas inferiores a 100°C estão relacionadas à umidade absorvida e à cristalização do material inorgânico. Essa perda de massa está associada ao caráter argiloso e à presença de caulinita, que é uma característica do lodo de ETA (GOMES et al., 2019). A partir de 200°C tem-se a desidratação de hidróxidos e volatilização de matéria orgânica e por fim, mudanças na estrutura molecular e formação de algumas fases cristalinas (FUGARO e SILVA, 2014).

Na literatura, Laib et al. (2021) utilizaram lodo de ETA como catalisador Fenton-heterogêneo para degradação do corante Reativo Azul 19 (RA 19). No processo de preparação do catalisador, carbonizaram o lodo nas temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C e 500°C. Foi observado que as temperaturas de calcinação desempenharam um papel crucial na atividade fotocatalítica do catalisador, obtendo melhor eficiência com o catalisador carbonizado a 500°C devido às melhorias induzidas pelo tratamento térmico sobre a quantidade e distribuição dos grupos de oxigênio na superfície do material, resultando em uma melhor dispersão da fase ativa.

Figura 3 - Curvas termogravimétricas do lodo *in natura*.



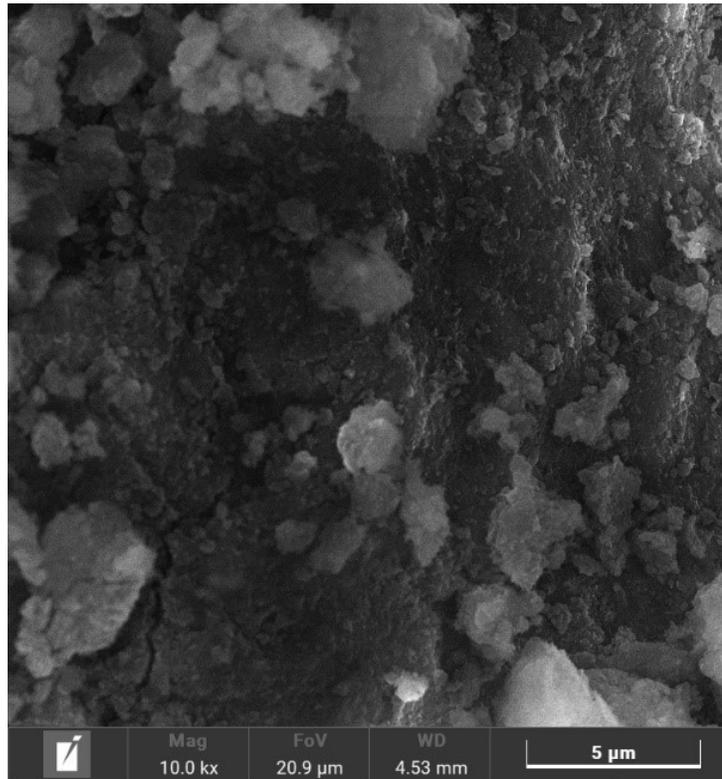
FONTE: A autora (2023).

5.1.2 Espectrometria de Difração de Raios - X (DRX)

Na Figura 4, tem-se os difratogramas de Raios - X do lodo *in natura* e dos catalisadores. Para o lodo *in natura* identificou-se a presença das fases caulinita (JCPDS n° 96 – 0509), quartzo (JCPDS n° 96 – 7379) e hematita (JCPDS n° 96 – 5066). A presença de caulinita e quartzo indica que o material é à base de SiO_2 e Al_2O_3 .

Após a ativação física e ativação química houve a redução da intensidade dos picos relacionados à caulinita, o que indica que houve a amortização dessa fase cristalina (JIANG et al., 2015). Quanto ao óxido de ferro, este aparece como hematita (JCPDS n° 96 – 5066) e magnetita (JCPDS n° 96 – 233).

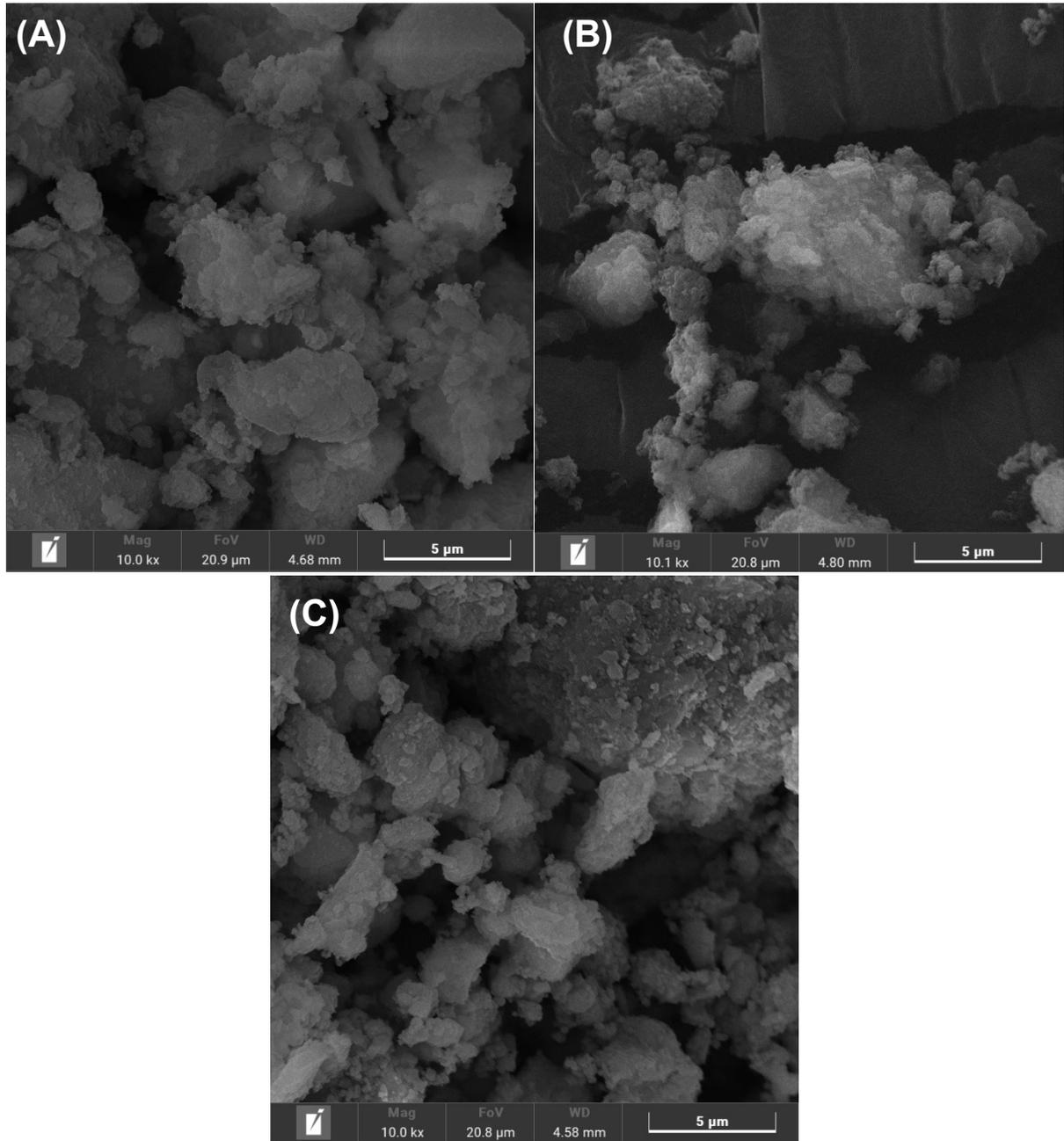
Figura 5 - Micrografia do lodo *in natura* obtida por MEV.



FONTE: A autora (2023).

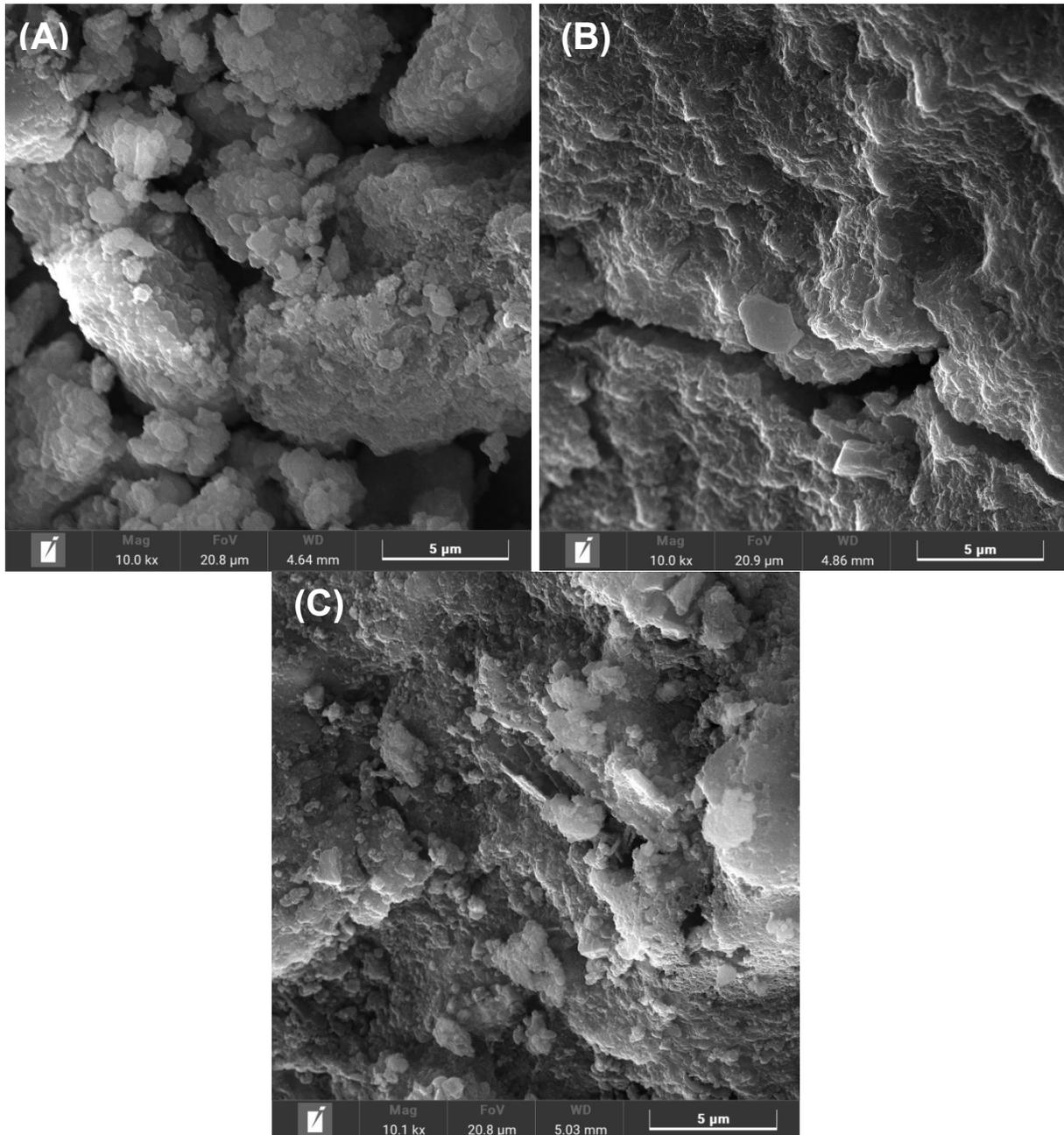
Na Figura 6 tem-se as micrografias dos carvões de lodo, na qual é possível observar as mudanças ocorridas nos materiais após o processo de ativação física. Notou-se irregularidade das partículas, apresentando - se com superfície rugosa e aumento da porosidade. No entanto, a combinação do processo de ativação física e ativado química proporcionou mudanças significativas na morfologia do material. Como pode ser observado na Figura 7 (B) e Figura 7 (C), a alta temperatura de carbonização juntamente com a ativação com H_3PO_4 , ocasionou rupturas na superfície dos materiais, diminuindo a presença de poros.

Figura 6 - Micrografias dos carvões de lodo obtidas por MEV: (A) CL 600; (B) CL 700; (C) CL 800.



FONTE: A autora (2023).

Figura 7 - Micrografias dos carvões ativados obtidas por MEV: (A) CA 600; (B) CA 700; (C) CA 800.



FONTE: A autora (2023).

Na análise de EDS (Tabela 2) são mostradas as composições elementares do lodo *in natura* e dos catalisadores sintetizados. Observa-se a predominância dos elementos: oxigênio, carbono, alumínio, sílica e ferro. A redução da quantidade de oxigênio nos carvões sintetizados, pode estar relacionada à redução da umidade presente na

superfície. Além disso, identifica-se a presença de cálcio para os catalisadores sintetizados a 700°C. Este resultado pode estar associado ao desenvolvimento de calcita em virtude da temperatura de calcinação (LAIB et al., 2021).

Observa – se também que a proporção de ferro aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Comparando os resultados aqui obtidos com a literatura, nota-se que a presença de ferro é relativamente alta, o que pode ser atribuído à composição do solo da bacia hidrográfica no qual o manancial de captação está inserido. Martins et al. (2023) encontraram um percentual em massa de 2,02 % de ferro no lodo.

Tabela 2 - Composição elementar do lodo *in natura* e dos catalisadores sintetizados.

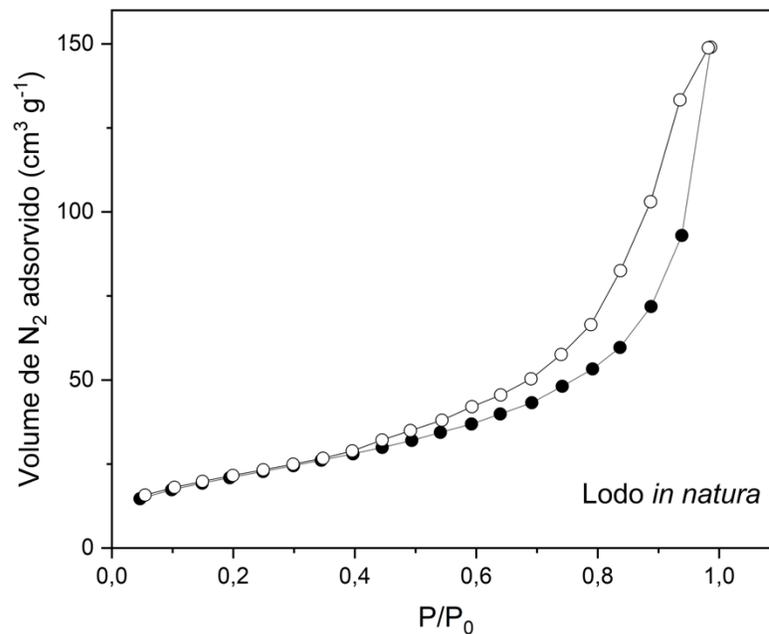
Elemento Amostra	% Atômica							
	C	O	Al	Si	Fe	Ti	Ca	P
Lodo <i>in natura</i>	33,11	51,65	6,44	6,14	2,66	-	-	-
CL 600	52,79	36,74	4,11	3,68	2,34	0,34	-	-
CL 700	48,32	34,81	5,31	4,61	6,09	0,57	0,29	-
CL 800	28,24	43,81	9,76	10,29	5,12	0,66	-	-
CA 600	-	61,29	9,67	14,36	4,56	0,54	-	9,58
CA 700	29,66	52,29	6,25	5,75	2,57	0,10	-	3,38
CA 800	29,01	46,85	8,99	11,03	3,68	0,44	-	-

Elemento Amostra	% Mássica							
	C	O	Al	Si	Fe	Ti	Ca	P
Lodo <i>in natura</i>	23,14	48,04	10,10	10,04	8,64	-	-	-
CL 600	40,04	37,12	7,01	6,53	8,25	1,04	-	-
CL 700	32,44	31,13	8,01	7,24	19,00	1,52	0,66	-
CL 800	17,11	35,36	13,28	14,58	14,43	1,59	-	-
CA 600	-	44,13	11,75	18,15	11,46	1,17	-	13,36
CA 700	20,06	47,10	9,49	9,09	8,09	0,27	-	5,90
CA 800	18,56	39,93	12,93	16,50	10,96	1,11	-	-

FONTE: A autora (2023).

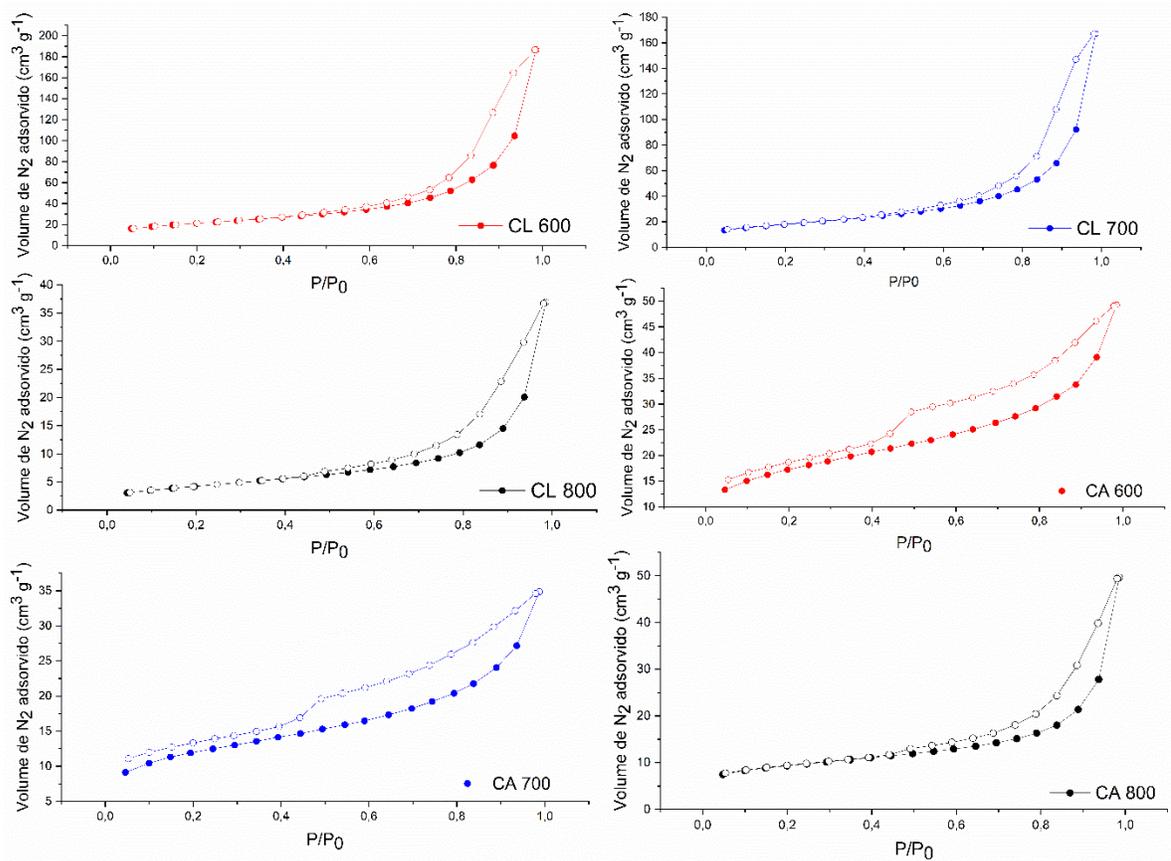
A área de superfície específica foi avaliada a partir da isoterma de adsorção de N_2 , usando o procedimento padrão de BET (Figura 8 e Figura 9). É possível constatar por meio das isotermas de adsorção – dessorção do lodo *in natura* bem como dos catalisadores, que os mesmos apresentaram comportamento mais próximo de isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H_3 , o qual está associado à ocorrência de condensação dos poros, característico de materiais mesoporosos (GUO et al., 2017).

Figura 8 - Isotermas de adsorção - dessorção do lodo *in natura*.



FONTE: A autora (2023).

Figura 9 - Isotermas de adsorção e dessorção dos carvões de lodo e carvões ativados.



FONTE: A autora (2023).

A Tabela 3 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores. Os resultados da análise textural mostram que à medida em que houve aumento na temperatura de pirólise, as áreas de superfície específica foram diminuindo. Isso pode ser explicado pelo fato de que no processo de regeneração térmica, alguns produtos de decomposição são adsorvidos nos poros dos carvões, ou se fixam à superfície, bloqueando alguns poros (SALVADOR et al., 2015). Ainda, pode-se dizer que com o aumento da temperatura de pirólise, a estrutura do carvão ativado foi danificada, colapsando os poros, diminuindo as suas áreas texturais (DUNN e FISHER, 2001).

Por outro lado, foi observado que os carvões sintetizados a 800°C apresentaram características diferentes dos demais. Tanto a área específica quanto a área externa aumentam no carvão ativado, possivelmente promovido pela ativação com H_3PO_4 .

Tabela 3 - Propriedades Texturais do lodo *in natura* e dos catalisadores.

Amostra	Área Específica BET (mg² g)	Área Externa (mg² g)	Volume de Poros (cm³ g)	Volume de Microporos (cm³ g)
Lodo <i>in natura</i>	77,27	77,27	0,23	0,00
CL 600	76,64	66,92	0,29	0,00
CL 700	63,46	63,20	0,26	0,00
CL 800	15,34	15,34	0,05	0,00
CA 600	59,01	37,13	0,07	0,01
CA 700	40,68	24,66	0,05	0,01
CA 800	31,48	19,30	0,07	0,01

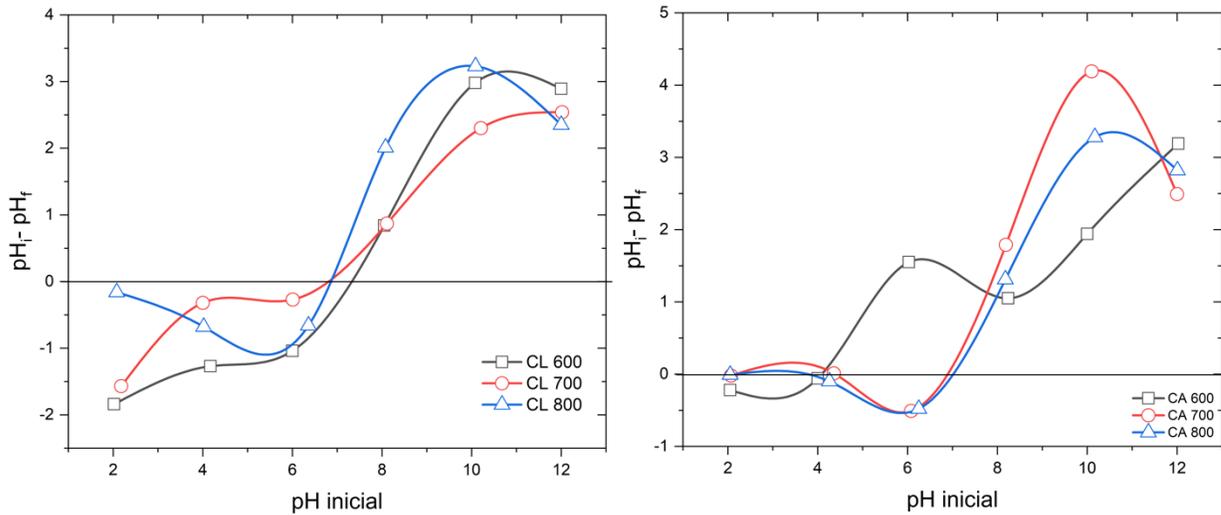
FONTE: A autora (2023).

5.1.4 Ponto de Carga zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a superfície do material se encontra neutra (MIMURA et al., 2010). Este ensaio permitiu avaliar o comportamento da superfície dos materiais catalisadores, determinando o pH em que a superfície permanece neutra. Com este resultado (Figura 10) foi possível escolher o pH para os ensaios de oxidação catalítica, procurando favorecer o processo de adsorção e degradação.

De acordo com os resultados, exceto para o carvão CA 600, foi possível definir o pH_{PCZ} em torno de 7,0 para os demais carvões (especificamente 6,8 para CA 700; 7,0 para CA 800; 7,3 para CL 600; 6,8 para CL 700 e 6,8 para CL 800). Por meio do pH_{PCZ} do material, é possível prever a ionização dos grupos funcionais da superfície e determinar sua interação com a molécula presente na solução. Se o pH da solução for superior ao pH_{PCZ} , as cargas de superfície do material tornam-se predominantemente negativas, favorecendo a interação com espécies positivas (cátions) (CHAKRABORTY et al., 2020). Por outro lado, quando o pH da solução for inferior ao pH_{PCZ} , a superfície do material será carregada positivamente e irá interagir com as espécies negativas (ânions) (RAMOS et al., 2021).

Figura 10 - Ponto de carga zero dos materiais.

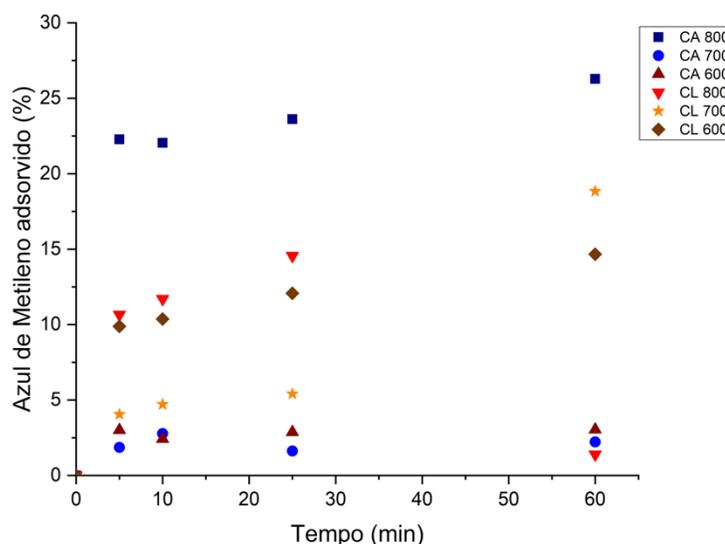


Fonte: A autora.

5.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES

5.2.1 Ensaios Preliminares

Na Figura 11 tem-se o resultado dos ensaios preliminares realizados com os catalisadores sintetizados. Observa-se que os lodos pirolisados a 600°C e 800°C não apresentaram diferenças significativas entre si na remoção do azul de metileno. A adsorção máxima do corante sobre o catalisador CA 600 foi cerca de 3% em 60 minutos, enquanto para o carvão CA 700 a adsorção máxima foi de aproximadamente 2% em 60 minutos. Em contraste, quando o lodo foi pirolisado a 800°C, a eficiência na remoção aumentou significativamente se comparado aos outros catalisadores, atingindo adsorção máxima de 26% em 60 minutos. Este resultado pode ser atribuído às mudanças estruturais ocorridas com o aumento da temperatura de pirólise, favorecendo as propriedades adsorptivas do catalisador CA 800. Dado a melhor eficiência na adsorção do corante, o catalisador CA 800 foi escolhido para a realização dos ensaios do planejamento experimental.

Figura 11 - Ensaios preliminares com os catalisadores sintetizados.

FONTE: A autora (2023).

5.2.2 Planejamento Experimental

Na Tabela 4 encontra-se o delineamento dos experimentos e a eficiência de descoloração utilizando o catalisador CA 800. É possível observar que para quase todas as condições, a eficiência de degradação do azul de metileno ficou acima de 90%. Quanto à concentração de peróxido residual, nota-se uma baixa concentração em todos os ensaios, indicando que quase toda quantidade de peróxido adicionado, foi consumido na reação.

Tabela 4 - Resultados do DCCR da degradação do corante (20 mg L⁻¹) em 60 min de reação.

Experimentos	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Catalisador (g L ⁻¹)	Eficiência (%)	H ₂ O ₂ Residual (mg L ⁻¹)
1	3,0 (-1)	43,39 (-1)	1,0 (-1)	89,45	10
2	3,0 (-1)	86,78 (+1)	2,0 (+1)	91,58	05
3	9,0 (+1)	43,39 (-1)	2,0 (+1)	96,29	10

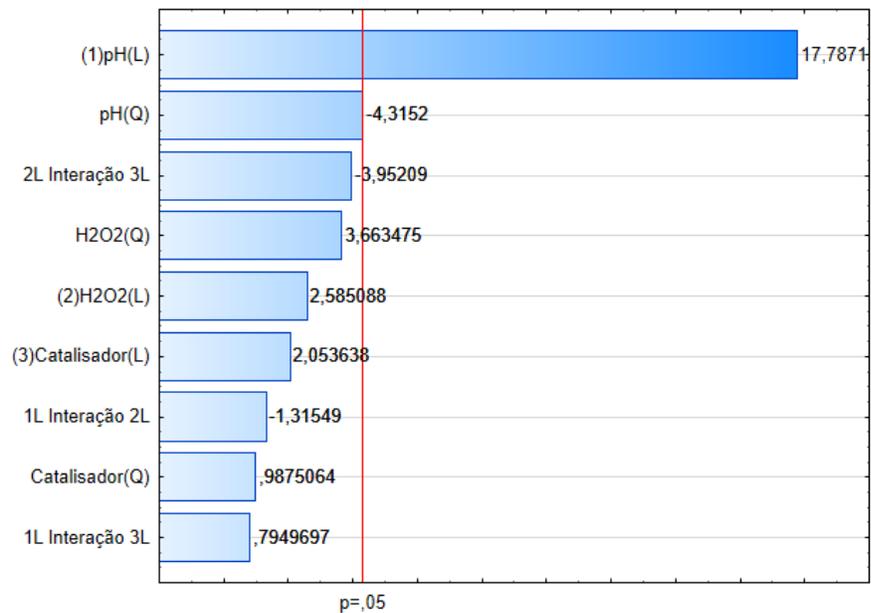
4	9,0 (+1)	86,78 (+1)	1,0 (-1)	96,68	10
5	6,5 (0)	65,08 (0)	1,5 (0)	94,95	05
6	3,0 (-1)	43,39 (-1)	2,0 (+1)	93,12	10
7	3,0 (-1)	86,78 (+1)	1,0 (-1)	95,12	10
8	9,0 (+1)	43,39 (-1)	1,0 (-1)	95,52	10
9	9,0 (+1)	86,78 (+1)	2,0 (+1)	97,31	05
10	6,5 (0)	65,08 (0)	1,5 (0)	95,43	10
11	2,5 (-1,68)	65,08 (0)	1,5 (0)	78,61	05
12	11,0 (+1,68)	65,08 (0)	1,5 (0)	96,30	05
13	6,5 (0)	21,69 (-1,68)	1,5 (0)	94,43	05
14	6,5 (0)	108,47 (+1,68)	1,5 (0)	94,49	10
15	6,5 (0)	65,08 (0)	0,5 (-1,68)	91,88	10
16	6,5 (0)	38,4 (0)	2,5 (+1,68)	93,95	10
17	6,5 (0)	38,4 (0)	1,5 (0)	94,13	10

FONTE: A autora (2023).

Para determinar a significância estatística e o efeito das variáveis e suas interações sobre a eficiência de descoloração, foi gerado o diagrama de Pareto (Figura 12) e construída a análise de variância (ANOVA) (Tabela 5).

A partir do diagrama de Pareto observa - se que com relação aos parâmetros lineares, todas as variáveis estudadas apresentaram efeito positivo na degradação do corante. Porém, somente a variável pH apresentou efeito estatisticamente significativo. Dentre os parâmetros quadráticos, observa-se que apenas a variável pH apresentou efeito estatisticamente significativo, apresentando efeito quadrático negativo, indicando que existe um ponto de máximo para essa variável.

Figura 12 - Diagrama de Pareto da eficiência de descoloração do azul de metileno em função das variáveis independentes.



FONTE: A autora (2023).

Tabela 5 - Análise de variância (ANOVA) considerando todos os efeitos.

Variáveis independentes	Soma dos quadrados	Df	Quadrado médio	teste F	p - valor
pH (X ₁)	136,62	1	136,62	136,38	0,003
pH (X ₁ ²)	8,04	1	8,04	18,62	0,049
H ₂ O ₂ (X ₂)	2,89	1	2,89	6,68	0,122
H ₂ O ₂ (X ₂ ²)	5,80	1	5,80	13,42	0,067
Catalisador (X ₃)	1,82	1	1,82	4,22	0,176
Catalisador (X ₃ ²)	0,42	1	0,42	0,98	0,427
X ₁ X ₂	0,75	1	0,75	1,73	0,318
X ₁ X ₃	0,27	1	0,27	0,63	0,509
X ₂ X ₃	6,74	1	6,74	15,62	0,058
Falta de ajuste	138,39	5	0,43		0,015
Erro Puro	0,86	2	0,43		

Soma total dos quadrados	299,77	16
--------------------------	--------	----

D_f = graus de liberdade.

FONTE: A autora (2023).

Considerando somente os termos estatisticamente significativos identificados no diagrama de Pareto e na análise da ANOVA, foi proposto um modelo quadrático (Equação 6) para prever o percentual de descoloração. A ANOVA para o modelo é apresentada na Tabela 6.

$$ED (\%) = 76,98 + 2,68X_1 - 0,12X_1^2 \quad (6)$$

Onde: ED é a eficiência de degradação e X_1 é a variável pH.

Tabela 6 - ANOVA para o modelo quadrático.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	D_f	Quadrado médio	F_{cal}	p - valor
Regressão	1157,2	9	128,58	3,03	0,079
Resíduos	297,2	7	42,46		
Falta de ajuste	296,33	5	59,27	137,15	0,007
Erro Puro	0,86	2	0,43		
Total	1454,4	16			

D_f = graus de liberdade; $F_{9; 7; 0,05} = 3,68$; $R^2 = 0,80$.

% variação explicada (R^2) = 79,5; % máxima de variação explicável (R^2) = 99,9.

FONTE: A autora (2023).

O valor de F_{cal} ($F_{cal} = 3,03$) não foi maior que o F_{TAB} ($F_{TAB} = 3,68$) em pelo menos três vezes, indicando que o modelo proposto é válido, mas não preditivo. O percentual de variação explicada indica que 79,5% das variações na eficiência de degradação do corante são explicadas pelas variáveis independentes consideradas significativas e, apenas 20,5% da variação não pode ser explicada pelo modelo em um intervalo de confiança de 95%.

5.3 Superfícies de Respostas

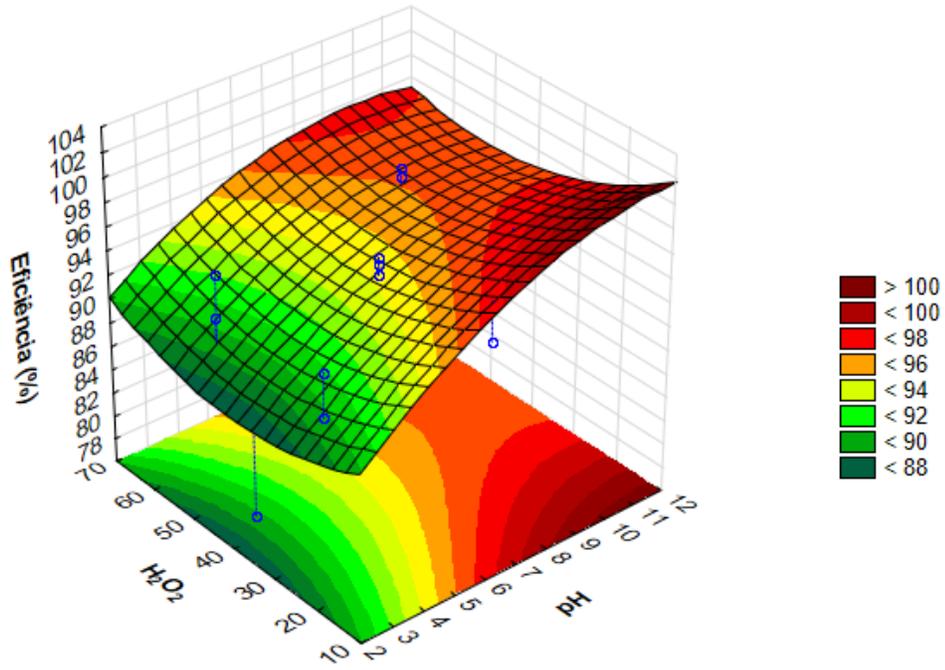
A fim de mostrar a influência das variáveis de processo na eficiência de degradação do corante azul de metileno, foram geradas as superfícies de respostas a partir da interação entre as variáveis pH, concentração de H_2O_2 e massa de catalisador.

Com relação ao efeito do pH (Figura 13 e Figura 14) observa-se menor eficiência de degradação do corante em pH ácido, havendo um aumento na eficiência a partir de pH básico e em condições alcalinas tem-se mais de 95% de eficiência de degradação. Em condições alcalinas, Fe^{2+} é facilmente liberado do catalisador, levando a uma alta produção de radicais hidroxila, potencializando o processo de oxidação (SOHRABI et al., 2017).

Outro ponto importante a ser destacado é a solubilidade do azul de metileno, a qual está relacionada ao pKa da molécula e ao pH do meio reacional. Em torno de pH 3, o azul de metileno encontra-se em sua forma não dissociada, já em pH 3,8, o qual corresponde ao pKa da molécula, predomina-se a espécie catiônica e a forma não dissociada da molécula. Em pH acima de 6 encontra-se somente a espécie catiônica do corante. Isso explica a alta eficiência de degradação do corante, visto que, em condições alcalinas, a superfície do catalisador encontrava-se predominantemente negativa, favorecendo assim, a interação com espécies positivas (cátions).

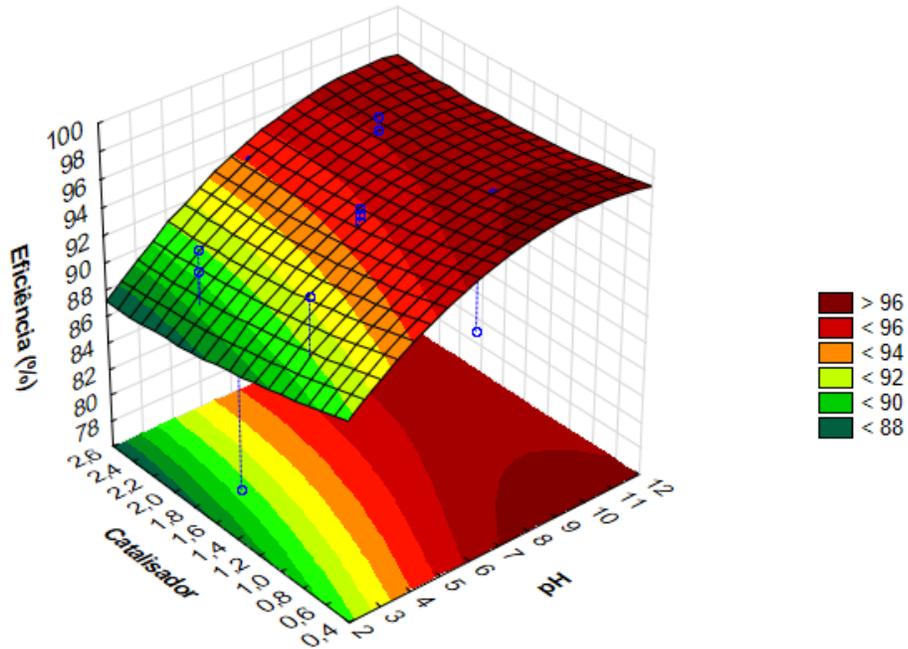
Em relação ao efeito de H_2O_2 (Figura 13 e Figura 15), verificou-se baixa eficiência de degradação do corante em baixas concentrações de H_2O_2 . Isso ocorreu porque concentrações mais altas de H_2O_2 leva a uma alta produção de radicais hidroxila, que por sua vez, são os principais responsáveis pela degradação do corante (MOSSMANN et al., 2019).

Figura 13 - Superfície de resposta da eficiência de degradação do corante em função do pH e concentração de H_2O_2 .



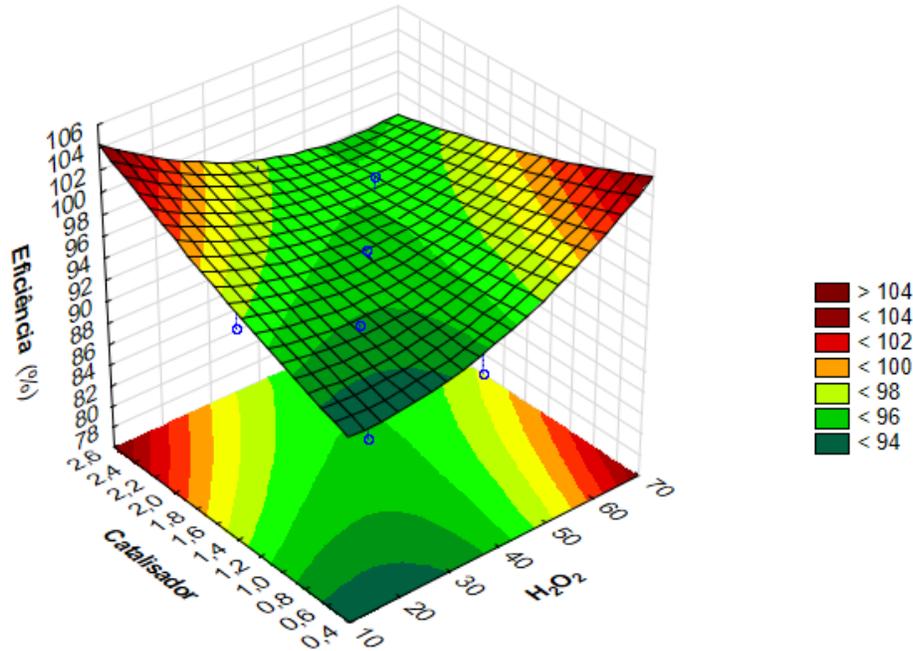
FONTE: A autora (2023).

Figura 14 - Superfície de resposta da eficiência de degradação do corante em função do pH e massa de catalisador.



FONTE: A autora (2023).

Figura 15 - Superfície de resposta da eficiência de degradação do azul de metileno em função de concentração de H_2O_2 e massa de catalisador.



FONTE: A autora (2023).

A Tabela 7 apresenta os valores crítico, máximos e mínimos observados durante os ensaios de degradação do azul de metileno. Para os valores críticos tem-se 96,36% de redução ótima. Portanto, esses valores foram adotados para a realização do estudo cinético de degradação do azul de metileno.

Tabela 7 - Valores críticos para a degradação do Azul de Metileno.

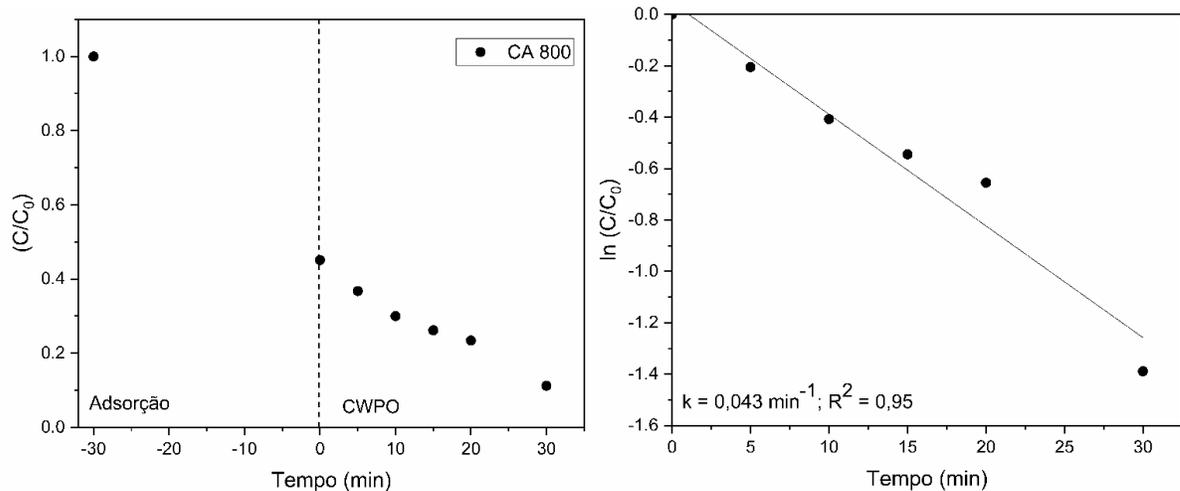
Fatores	Valores mínimos observados	Valores críticos	Valores máximos observados
pH	2,5	10,6	11,0
H_2O_2 (mg L ⁻¹)	12,8	51,7	64,0
Catalisador (g L ⁻¹)	0,5	2,0	2,5

FONTE: A autora (2023).

5.3.1 Cinética de degradação do azul de metileno

A Figura 16 apresenta os resultados do ensaio cinético de degradação do azul de metileno. O modelo cinético foi ajustado a pseudo-primeira ordem, apresentando constante de velocidade de degradação $k = 0,043 \text{ min}^{-1}$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,95$. Deve-se destacar que os autores Grassi et al. (2020) também tiveram seus dados experimentais ajustados pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem durante reação foto-Fenton utilizando lodo de ETA como catalisador.

Figura 16 - Cinética de degradação do corante azul de metileno.



FONTE: A autora (2023).

Para as condições experimentais adotadas no ensaio cinético ($\text{pH} = 10,6$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 51,7 \text{ mg L}^{-1}$ e massa de catalisador = $2,0 \text{ g L}^{-1}$) obteve-se 96,6% de eficiência de degradação do corante em 60 minutos de reação. Conforme observado na superfície de resposta (Figura 15) a massa de catalisador $\geq 1,3 \text{ g L}^{-1}$ leva a uma eficiência acima de 96%. Isso pode ser explicado pela quantidade de óxido de ferro encontrado no catalisador, conforme mostrado nos resultados de EDS. De fato, quanto maior a massa de catalisador, maior a quantidade de Fe^{2+} liberada, decompondo o H_2O_2 e levando a uma alta produção de radicais hidroxila.

6. CONCLUSÃO

Lodo de estação de tratamento de água foi empregado como catalisador alternativo para degradação de poluente aquático. O processo aplicado ao lodo para a síntese dos catalisadores foi eficaz, visto que propiciou modificações nas propriedades físicas e estruturais dos catalisadores, favorecendo a degradação do poluente. Além disso, foi observado alta concentração de ferro na amostra de lodo *in natura* e nos catalisadores sintetizados, o que torna esse material um potencial catalisador para a degradação de contaminantes orgânicos em águas residuárias.

Por meio do delineamento experimental (DCCR) obteve-se ótimas eficiências de degradação do corante azul de metileno, empregando o carvão CA 800. Este catalisador foi capaz de degradar 97% do corante em 60 minutos de reação sob as seguintes condições experimentais: pH = 9,0, H₂O₂ = 51,2 mg L⁻¹ e massa de catalisador = 2,0 g L⁻¹. Além disso, foi observada boa eficiência mesmo em condições de pH neutro e baixa concentração de H₂O₂, indicando que ótimas eficiências poderiam ser obtidas empregando menores quantidades de reagentes. Portanto, o lodo da estação de tratamento de água pode ser usado como precursor para materiais catalíticos.

7. REFERÊNCIAS

- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, p. 1-10, 2017.
- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sustainable management of water treatment sludge through 3 'R' concept. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 1-13, 2016.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. *et al.* Enhancement of p-nitrophenol adsorption capacity through N₂-thermal-based treatment of activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 414, p. 424-434, 2017.
- ASEMAN-BASHIZ, E.; SAYYAF, H. Metformin degradation in aqueous solutions by electro-activation of persulfate and hydrogen peroxide using natural and synthetic ferrous ion sources. **Journal of Molecular Liquids**, v. 300, p. 112285, 2020.
- BALAKRISHNAN, M. *et al.* Waste materials—catalytic opportunities: an overview of the application of large scale waste materials as resources for catalytic applications. **Green Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 16-24, 2011.
- BAYOMIE, O. S. *et al.* Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 7824, 2020.
- BENNETT, J. A.; WILSON, K.; LEE, A. F. Catalytic applications of waste derived materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 10, p. 3617–3637, 2016.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Endocrine disrupters in the environment: part 1-effects and consequences. **Química Nova**, v. 30, p. 651-666, 2007.
- BRASIL. [Constituição (1988)]. **Constituição da República Federativa do Brasil**: promulgada em 5 de outubro de 1988. Brasília, DF, 1988.
- BRASIL. **Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Lei de Crimes Ambientais. Brasília, BR: Diário Oficial da União, 13 fev. 1998.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021**. Dispõe a consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília, DF, 04 de mai, 2021.
- BROWN, T. R. *et al.* Techno-economic analysis of biobased chemicals production via integrated catalytic processing. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 1, p. 73-87, 2012.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric. **Dyes and Pigments**, v. 99, p. 548-560, 2013.

CALLEJA, G. *et al.* Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1741-1750, 2005.

CANIANI, D. *et al.* Innovative reuse of drinking water sludge in geo-environmental applications. **Waste management**, v. 33, n. 6, p. 1461-1468, 2013.

CARBAJO, J.; BAHAMONDE, A.; FARALDOS, M. Photocatalyst performance in wastewater treatment applications: Towards the role of TiO₂ properties. **Molecular Catalysis**, v. 434, p. 167-174, 2017.

CARDOSO, C. M. M. *et al.* Evaluating adsorbent properties of drinking water treatment plant sludge-based carbons activated by K₂CO₃/CH₃COOH: a low-cost material for metal ion remediation. **SN Applied Sciences**, v.1, p. 1-10, 2019.

CODLING, E. E.; CHANEY, R. L.; MULCHI, C. L. Use of aluminum-and iron-rich residues to immobilize phosphorus in poultry litter and litter-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 29, n. 6, p. 1924-1931, 2000.

CUSIOLI, L. F. *et al.* Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue contaminant. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 39, n. 2, p. e13328, 2020.

DA CUNHA, G. D. *et al.* Caracterização e destinação ambientalmente corretas do lodo gerado pelas estações de tratamento de água. **Nature and Conservation**, v.12, n.2, p.19-30, 2019.

DARDOURI, S.; SGHAIER, J. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using different agricultural wastes as adsorbents. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 4, p. 1037-1043, 2017.

DASSANAYAKE, K. B. *et al.* A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. **Waste Management**, v. 38, p. 321-335, 2015.

DILARRI, G. *et al.* Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 269, 2016.

DIN, M. I. *et al.* Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies-a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126567, 2021.

DOMÍNGUEZ, C. M. *et al.* Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140, p. 663-670, 2013.

DUNN, J. G.; FISHER, N. G. Thermal decomposition of frothing agents adsorbed onto activated carbon. **Thermochimica acta**, v. 366, n. 2, p. 157-166, 2001.

DURANOĞLU, D.; TROCHIMCZUK, A. W.; BEKER, Ü. A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium (VI) sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v.165, p. 56-63, 2010.

ELLIOTT, H. A. *et al.* Influence of water treatment residuals on phosphorus solubility and leaching. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 4, p. 1362-1369, 2002.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FLORES-CANO, J. V. *et al.* Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 116-125, 2016.

FREITAS, J. G. DE.; FERREIRA FILHO, S. S.; PIVELI, R. P. Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, p. 137–145, 2005.

GEISSEN, V. *et al.* Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. **International soil and water conservation research**, v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015.

GHAZI MOKRI, H. S. *et al.* Adsorption of CI Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GOMES, H. T. *et al.* Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1-2, p. 153-158, 2010.

GOMES, S. C. *et al.* Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review. **Resources, conservation and recycling**, v. 145, p. 148-159, 2019.

GRASSI, P. *et al.* Application of Thermally Treated Water Treatment Sludge as a Remarkable Adsorbent Towards Emerging Pollutant Removal from Aqueous Solution. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 232, p. 1-13, 2021.

GRASSI, P. *et al.* Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100544, 2020.

GUO, S. *et al.* **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 238, p.62–68, 2017.

HAGEMANN, S. E. *et al.* Synergic effects of the substitution of Portland cement for water treatment plant sludge ash and ground limestone: Technical and economic evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 916-926, 2019.

HERRERA, S. L. *et al.* Synthesis of industrial waste based metal catalysts for oxidative dehydrogenation of propane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 22, p. 7341-7349, 2013.

HOLKAR, C. R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

IPPOLITO, J. A.; BARBARICK, K. A.; ELLIOTT, H. A. Drinking Water Treatment Residuals: A Review of Recent Uses. **Journal of Environmental Quality**, v. 40, n. 1, p. 1-12, 2011.

JIANG, G.; RONG, Z.; SUN, W. Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 564-572, 2015.

JOSEPH, C. G. *et al.* Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: a short review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 5, p. 583-589, 2009.

KHODAIE, M. *et al.* Removal of methylene blue from wastewater by adsorption onto ZnCl₂ activated corn husk carbon equilibrium studies. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.

KLUCZKA, J. *et al.* Assessment of aluminum bioavailability in alum sludge for agricultural utilization. **Environmental monitoring and assessment**, v. 189, p. 1-8, 2017.

LAIB, S. *et al.* Low cost effective heterogeneous photo-Fenton catalyst from drinking water treatment residuals for reactive blue 19 degradation: Preparation and characterization. **Water Environment Research**, v. 93, n. 7, p. 1097-1106, 2021.

LEI, Y. *et al.* Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by CuO-Fe₃O₄: mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 11, p. 6838-6845, 2015.

LIOTTA, L. F. *et al.* Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 588-606, 2009.

LIU, L. *et al.* Metal-free carbonaceous materials as promising heterogeneous catalysts. **ChemCatChem**, v. 7, n. 18, p. 2765-2787, 2015.

MAKRIS, K. C. *et al.* Phosphorus immobilization in micropores of drinking-water treatment residuals: Implications for long-term stability. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 24, p. 6590-6596, 2004.

MARTIN-MARTINEZ, M. *et al.* Exploring the activity of chemical-activated carbons synthesized from peach stones as metal-free catalysts for wet peroxide oxidation. **Catalysis Today**, v. 313, p. 20-25, 2018.

MARTINS, D. *et al.* Lodo de estação de tratamento de água como adsorvente: preparação e caracterização. **Revista Dae**, v. 71, n. 239, p. 06-16, 2023.

MIRZAEI, A. *et al.* Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes—a review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.

MOREIRA, R. C. A. *et al.* Geochemical and geophysical study in a degraded area used for disposal of sludge from a water treatment plant. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2011, 2011.

MOŠKO, J. *et al.* Structural and chemical changes of sludge derived pyrolysis char prepared under different process temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105085, 2021.

MUNOZ, M. *et al.* Application of CWPO to the treatment of pharmaceutical emerging pollutants in different water matrices with a ferromagnetic catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 331, p. 45-54, 2017.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect. **Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.**, v. 50, p.59–80, 2001.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 1-26, 2010.

OLADOYE, P. O. *et al.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, p. 100678, 2022.

OLIVEIRA, I. Y. Q.; RONDON, O. C. Diagnosis of sludge management in Mato Grosso do Sul's water treatment plants. **Interações (Campo Grande)**, v. 17, n. 4, p. 687–698, 2016.

OWEN, P. G. Water-Treatment Works' Sludge Management. **Water and Environment Journal**, v. 16, n. 4, p. 282-285, 2002.

PESSOA JUNIOR, W. A. G. *et al.* Application of water treatment sludge as a low-cost and eco-friendly catalyst in the biodiesel production via fatty acids esterification: Process optimization. **Energy**, v. 213, p. 118824, 2020.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

RAMOS, Bianca de Paula *et al.* Metal recovery from multi-elementary electroplating wastewater using passion fruit powder. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 7, p. 1091-1101, 2021.

REALI, M. A. P. **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

REY, A. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, n. 1-2, p. 69-77, 2009.

RIBEIRO, A. R. *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment international**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RIBEIRO, R. S. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 428-460, 2016.

RIBEIRO, R. S. *et al.* Removal of 2-nitrophenol by catalytic wet peroxide oxidation using carbon materials with different morphological and chemical properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140, p. 356-362, 2013.

RICHTER, C. **Tratamento de lodos de estação de tratamento de água**. São Paulo: Editora Blucher, 2001.

SALIMI, M. *et al.* Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. **Environmental monitoring and assessment**, v. 189, p. 1-22, 2017.

SANCHIS, R. *et al.* Ferric sludge derived from the process of water purification as an efficient catalyst and/or support for the removal of volatile organic compounds. **Chemosphere**, v. 219, p. 286-295, 2019.

SANTOS SILVA, A. *et al.* Wet peroxide oxidation of paracetamol using acid activated and Fe/Co-pillared clay catalysts prepared from natural clays. **Catalysts**, v. 9, n. 9, p. 705, 2019.

SANTOS, A. S. P; CRUZ, C. L. B. M; RITER, E; SILVA, J. C. Aproveitamento de lodo de ETA para produção de muda florestal. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 30, 2019. **Anais** [...] Natal: ABES, 2019. p. 1-10.

SANTOS, V. O. *et al.* Pyrolysis of acai seed biomass: kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, p. 100553, 2020.

SANTOS, V. P. *et al.* Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 736-742, 2009.

SCALIZE, P. S. *et al.* Estudo da influência da temperatura da água bruta na eficiência do coagulante químico. **Sodebras**, v. 7, p. 3-8, 2012.

SHUKLA, P. *et al.* Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 255-260, 2010.

SILVA, J. B. *et al.* Catalytic pyrolysis of atmospheric residue of petroleum using pillared interlayered clay containing lanthanum and aluminum polyhydroxycations (LaAl13-PILC). **Petroleum Science and Technology**, v. 39, n. 17-18, p. 704-717, 2021.

SISWOYO, E. *et al.* Development of a floating adsorbent for cadmium derived from modified drinking water treatment plant sludge. **Environmental Technology & Innovation**, v. 14, p. 100312, 2019.

SOBRINHO, M. A. M. *et al.* Generation, treatment and final disposal of the waste of water treatment stations in the state of pernambuco, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 4, p. 761-771, 2019.

SOON, A.N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous Catalytic Treatment of Synthetic Dyes in Aqueous Media Using Fenton and Photo-Assisted Fenton Process. **Desalination**, v. 269, p.1-3, 2011.

STAROŃ, P.; CHWASTOWSKI, J.; BANACH, M. Sorption behavior of methylene blue from aqueous solution by raphia fibers. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 8449-8460, 2019.

SU, Chia-Chi *et al.* Degradation of acetaminophen by Fenton and electro-Fenton processes in aerator reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 99, p. 8-13, 2012.

SUN, Q. *et al.* Mechanism for enhanced degradation of clofibric acid in aqueous by catalytic ozonation over MnOx/SBA-15. **Journal of hazardous materials**, v. 286, p. 276-284, 2015.

TEIXEIRA, S. R. *et al.* The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 4, p. 561-565, 2011.

TEÓFILO, F.; FERREIRA, M. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

TURNER, T. *et al.* Potential alternative reuse pathways for water treatment residuals: Remaining barriers and questions—A review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 9, p. 227, 2019.

VALÉRIO FILHO, A. *et al.* Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge. **Bulletin of Materials Science**, v. 44, p. 1-8, 2021.

WANG, C. *et al.* Comparison of metals extractability from Al/Fe-based drinking water treatment residuals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 13528-13538, 2014.

WANG, Y. *et al.* The optimization, kinetics and mechanism of m-cresol degradation via catalytic wet peroxide oxidation with sludge-derived carbon catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 326, p. 36-46, 2017.

YAGUB, M.T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, Yi. *et al.* Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596, p. 303-320, 2017.

YU, Li. *et al.* Developing a high-quality catalyst from the pyrolysis of anaerobic granular sludge: its application for m-cresol degradation. **Chemosphere**, v. 255, p. 126939, 2020.

YU, Li. *et al.* Pyrolyzed carbon derived from red soil as an efficient catalyst for cephalixin removal. **Chemosphere**, v. 277, p. 130339, 2021.

YUAN, S. J.; DAI, X. H. Facile synthesis of sewage sludge-derived mesoporous material as an efficient and stable heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154, p. 252-258, 2014.

ZAINUDIN, N. F.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): photocatalytic degradation of phenol. **Journal of hazardous materials**, v. 174, n. 1-3, p. 299-306, 2010.

ZHAO, Y. *et al.* Acceptability of land application of alum-based water treatment residuals—an explicit and comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 717-726, 2018.

ZHOU, C. *et al.* Recent advances in the preparation, application and end-of-life treatment of magnetic waste-derived catalysts for the pollutant oxidation degradation in water. **Chemosphere**, v. 263, p. 128197, 2021.