

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL (PPGEC)

IZADORA CONSALTER PEREIRA

**LODO SECUNDÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO COMO ADSORVENTE  
ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO 120 EM  
SOLUÇÃO AQUOSA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA - PR

2018

IZADORA CONSALTER PEREIRA

**LODO SECUNDÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO COMO ADSORVENTE  
ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO 120 EM  
SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Meio Ambiente - Saneamento e Recursos Hídricos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Curitiba.

Orientadora: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

CURITIBA – PR

2018

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

P436L Pereira, Izadora Consalter  
2018 Lodo secundário de esgoto sanitário como adsorvente alternativo para remoção de corante vermelho reativo 120 em solução aquosa / Izadora Consalter Pereira.-- 2018. 201 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Área de Concentração: Meio Ambiente, Curitiba, 2018. Bibliografia: f. 177-192.

1. Adsorção. 2. Lodo residual - Reaproveitamento. 3. Corantes. 4. Águas residuais - Purificação - Remoção da cor. 5. Cinética química. 6. Passivo ambiental. 7. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). 8. Engenharia civil - Dissertações. I. Carvalho, Karina Querne de, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDD: Ed. 23 - 624

---

**Biblioteca Central do Câmpus Curitiba - UTFPR**  
**Bibliotecária: Luiza Aquemi Matsumoto CRB-9/794**



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº137

A Dissertação de Mestrado intitulada LODO SECUNDÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO 120 EM SOLUÇÃO AQUOSA, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Izadora Consalter Pereira**, no dia 23 de fevereiro de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Meio Ambiente, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

### BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Karina Querne de Carvalho Passig - Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Fernando Hermes Passig – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Marcelo Kaminski Lenzi - UFPR

Prof(a). Dr(a). Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 23 de fevereiro de 2018.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

## AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão...

À Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida, saúde, oportunidade de realização deste trabalho, pela força e coragem para vencer os obstáculos, pelo discernimento e persistência, por toda proteção e por sempre ter iluminado meu caminho mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Alcione Aparecida Consalter Pereira e Idemes da Silva Pereira, por todos os valores ensinados, pela oportunidade que vocês me concederam, pelo incentivo constante, apoio, carinho, amor incondicional e exemplo ao longo de toda a minha vida. Agradeço pela confiança e paciência nas horas difíceis e por me apoiarem em todos meus propósitos

A minha irmã Vitória Consalter Pereira por todo amor, por completar a minha vida, apoio, pelo nosso companheirismo e ao meu sobrinho Rocco, por todas as alegrias e ainda mais união concedidas desde o seu nascimento. Agradeço por compartilhar momentos ao lado de vocês e por completarem ainda mais a minha vida.

A todos meus familiares que estiveram sempre torcendo por mim, em especial, minha tia Anésia Consalter de Almeida César, por compartilhar de sua presença, preocupação e afeto diariamente ao me acolher como filha durante os anos de estadia em Curitiba. À senhora, toda minha gratidão.

Ao Renan Ferri pelo carinho, paciência e suporte e por ensinar que a distância não existe quando há amor, afeto, compreensão e companheirismo.

A minha orientadora Professora Karina Querne de Carvalho Passig, pelos ensinamentos diários, pelos conhecimentos transmitidos nessa trajetória, pela paciência, pelo constante incentivo, por toda dedicação e orientação deste trabalho e, acima de tudo, pela oportunidade e confiança conferida para trabalhar nessa área.

Ao Professor Fernando Hermes Passig, por todo ensinamento, incentivo e sugestões para enriquecimento da pesquisa.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) e em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), com os quais tive a oportunidade de compartilhar de seus conhecimentos.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) por ceder o suporte físico para realização deste trabalho.

A todos os servidores técnicos da UTFPR e da UEM, pela competência e sempre dispostos a ajudar e aos laboratórios que tornaram possíveis as caracterizações dos materiais e análises dos resultados necessários a neste trabalho.

A Regiane Cristina Ferreira pela gentileza, pelos ensinamentos, conhecimentos repassados e auxílio em vários momentos.

A Regiane Cristina Ferreira e a Joziane Gimenes pelas análises de BET realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

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

A Alexandre José Gonçalves por todas as análises de MEV e DRX realizadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Curitiba.

Ao Professor José Alberto Cerri por conceder os laboratórios e equipamentos para realização da moagem e análise granulométrica dos materiais e ao Gustavo Macioski e Felipe Perretto pela análise de massa específica real e Análise Termogravimétrica, realizadas no Laboratório de Caracterização do NPT (Núcleo de Pesquisa Tecnológica) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Curitiba.

As minhas amigas, que estiveram sempre ao meu lado, e apesar da distância, sempre entenderam minha ausência, ofereceram palavras de paz, consolo e persistência nos momentos de tristeza e muitas risadas nos momentos de alegria. Em especial a Adriane Rosinski do Nascimento, Carolina Lopes Jacobus, Cristina Belincanta, Laís Scharamoski Risso, Mariana Giacomoni, Priscila Soraia da Conceição Ribeiro e Vitória Brocardo de Leon.

Aos amigos de mestrado do laboratório de Saneamento (LabSan), pelo time formado e caminhada que percorremos juntos, Mateus Xavier de Lima, André Gustavo Patel e Thayse Nathalie Ferro, que se tornaram verdadeiros amigos. Agradeço pelo suporte emocional, pelas trocas de experiência, pelos abraços, por

toda ajuda, pelos momentos de descontração que me proporcionaram, e acima de tudo, pela amizade.

A Thiago Castanho Pereira, pelos valiosos ensinamentos de química, pelas competentes sugestões e contribuições neste trabalho, por toda paciência, zelo e amizade.

A Mariana Irene Hoppen, pela prestatividade, auxílio no desenvolvimento do trabalho, sugestões e paciência.

Aos colegas de vida e aos de laboratório e que tornaram-se a família LabSan e que dividiram momentos de alegrias, preocupações, tristezas e superações, Fernanda Feltrim, Gilmara Emanuela Leobet Dias, Diego Moraes, Aldria Belini, Jéssica Luiza Bueno Trevizani, Aline Yumi Hattori, Mateus Pauli, Lucas Cabral, Gabriela Ribeiro, Daiane Cristina Freitas, Leonardo Kozak Michelin, Augusto Schmidt, Juliene Paiva Flores, Danielle Thaise Maidel de Andrade Furtado Liberato e Mayara.Coletti. Muito obrigada por tornarem dias cansativos de trabalho em momentos agradáveis.

A Professora Fernanda Batista de Souza por me conceder a primeira oportunidade acadêmica envolvendo esta temática durante a graduação, pela confiança em mim depositada e por todo incentivo.

A todos os demais servidores e colaboradores da UTFPR.

A Capes pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de pesquisa.

A todas as pessoas que de algum modo contribuíram na realização deste trabalho e que passaram pela minha trajetória me inspirando a ser uma pessoa melhor.

*“Cada dia que amanhece assemelha-se a uma página em branco, na qual gravamos os nossos pensamentos, ações e atitudes. Na essência, cada dia é a preparação de nosso próprio amanhã.”*  
*(Francisco Cândido Xavier)*

*“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe”*  
*(Clarice Lispector)*



## RESUMO

PEREIRA, Izadora C. **Lodo secundário de esgoto sanitário como adsorvente alternativo para remoção de corante Vermelho Reativo 120 em solução aquosa.** 2018. 202 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, 2018.

Diante da problemática da disposição final inadequada do lodo de esgoto sanitário e a poluição causada por efluentes contaminados com corantes, neste trabalho foi avaliada a utilização do lodo de esgoto como adsorvente alternativo aos carvões ativadas comerciais de elevado custo. Desta forma, a reutilização deste resíduo alia alternativa sustentável ao seu potencial de reciclagem. Foi avaliado potencial deste resíduo na remoção do corante Vermelho Reativo 120 na forma *in natura* (sem técnica de ativação), após tratamento térmico (pirólise) e tratamento químico com  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os adsorventes foram caracterizados físico-quimicamente pelo teor de umidade, material volátil e de cinzas, massa específica real, pH, pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Método de Boehm, morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Sistema de Energia Dispersiva (EDS); Difractometria de Raios X; Análise Termogravimétrica e análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ . Procederam-se os ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico elaborado com delineamento composto central rotacional (DCCR), variando pH e temperatura para cada um dos adsorventes estudados. Posteriormente, foram conduzidos ensaios de equilíbrio de adsorção por meio das isotermas e determinações das propriedades termodinâmicas ( $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ ). Os dados cinéticos obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren. A partir dos resultados, foi verificado que a adsorção com lodo *in natura* apresentou baixa eficiência em termos de remoção de corante. Entretanto, a eficiência da adsorção do corante com lodo pirolisado e funcionalizado resultou em 75 a 92% e de 92 a 97%, respectivamente, com diferentes valores de pH e temperatura. Os dados da cinética de adsorção foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem com  $R^2$  superiores a 0,98 para a maioria das condições investigadas e os dados de equilíbrio de adsorção ao modelo de Langmuir. Os resultados do  $\Delta G^\circ$  resultaram negativos nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 55 °C, indicando que o processo é endotérmico e espontâneo. O aumento da temperatura favoreceu a adsorção com lodo de esgoto. Desta maneira, concluiu-se que o lodo de esgoto sanitário utilizado neste estudo, com tratamento térmico e químico, é uma alternativa na remoção do corante Vermelho Reativo 120, sendo possível utilizá-lo como adsorvente alternativo de baixo custo.

**Palavras-chave:** Adsorção; Reciclagem de resíduos; Passivo ambiental; Cinética.

## ABSTRACT

PEREIRA, Izadora C. **Secondary sanitary sewage sludge as an alternative adsorbent for the removal of reactive red dye 120 in aqueous solution.** 2018. 202 p. Dissertation (Master in Civil Engineering) - Postgraduate Program in Civil Engineering, The Federal University of Technology – Paraná (UTFPR), Curitiba, 2018.

Considering the problem of inadequate final disposition of sewage sludge and pollution caused by contaminated effluents with dyes, in this work, evaluated the use of sewage sludge as an alternative adsorbant to high-cost commercial activated carbon. Thereby, reuse of this waste ally a sustainable alternative to its recycling potential. It was evaluated the potential of this residue in the removal of the Red Reactive 120 dye in the in natural form (without activation technique), after thermal treatment (pyrolysis) and chemical treatment with  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . The adsorbents were physico-chemically characterized by the moisture content, volatile and ash content, real specific mass, pH, zero charge point pH (pHpzc), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Boehm Method, morphology by Scanning Electron Microscopy (SEM) and by Dispersive Energy System (EDS); X-ray diffractometry; Thermogravimetric analysis and adsorption/desorption analysis of  $\text{N}_2$ . The kinetic assays were carried out based on the statistical design elaborated with central composite rotational design (CCRD), varying pH and temperature for each of the studied adsorbents. Subsequently, adsorption equilibrium tests were carried out using isotherms and thermodynamic properties ( $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$ ). The kinetic data obtained were adjusted to the pseudo-first and pseudo-second order Lagergren models. From the results, it was verified that natural sludge adsorption presented low efficiency in terms of dye removal. However, the efficiency of adsorption of dye with pyrolyzed and functionalized sludge resulted in 75 to 92% and 92 to 97%, respectively, with different values of pH and temperature. The adsorption kinetics data were better fitted to the pseudosecond order model with  $R^2$  higher than 0.98 for most of the investigated conditions and the adsorption equilibrium data to the Langmuir model. The  $\Delta G^\circ$  results were negative at 25°C, 45°C and 55°C, indicating that the process is endothermic and spontaneous. The increase in temperature favored adsorption with sewage sludge. Thus, it was concluded that the sewage sludge used in this study, with thermal and chemical treatment, is an alternative in the removal of Red Reactive 120 dye, and it can be used as an alternative low-cost adsorbent.

Keywords: Adsorption; Waste recycling; Environmental liability; Kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938).....	39
Figura 2 - Classificação das isotermas segundo a IUPAC .....	40
Figura 3 - Representação do fenômeno de histerese.....	42
Figura 4 - Classificação IUPAC para as histereses de adsorção .....	42
Figura 5 - Isotermas de adsorção .....	44
Figura 6 - Classificação das isotermas de adsorção .....	45
Figura 7 - Fluxograma das etapas experimentais deste trabalho .....	63
Figura 8 - Estrutura química do corante Vermelho reativo 120 .....	65
Figura 9 - Estrutura molecular e o tamanho do corante RR 120 .....	65
Figura 10 - Incubadora Shaker com os erlenmeyers para ensaios cinéticos.....	84
Figura 11 - Espectros de varredura das soluções do corante nos valores de pH estabelecidos no planejamento estatístico .....	89
Figura 12 - Curvas analíticas para ensaios cinéticos da concentração do corante RR 120 em solução aquosa em pH: a) 3,5; b) 4,7; c) 7,5; d) 10,3 e e) 11,5 .....	90
Figura 13 - Curvas analíticas para os ensaios de isotermas e termodinâmica de adsorção da concentração do corante RR 120 em solução aquosa em a) pH: 3,5 (lodo <i>in natura</i> e pirolisado) e b) pH 5,4 (lodo funcionalizado) .....	91
Figura 14 - Curva de distribuição granulométrica do adsorvente de lodo de esgoto (■) <i>in natura</i> ; (●) pirolisado e (■) pirolisado seguido de funcionalização com HNO <sub>3</sub> .....	93
Figura 15 - Análises ponto de carga zero para (■) lodo <i>in natura</i> ; (●) lodo pirolisado e (■) lodo pirolisado seguido de funcionalização com HNO <sub>3</sub> ..	97
Figura 16 - Espectrogramas das amostras de lodo - (a) e (d) <i>in natura</i> ; (b) e (e) pirolisado; (c) e (f) funcionalizado quimicamente com HNO <sub>3</sub> .....	99
Figura 17 - Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície das amostras antes do processo de adsorção para lodo <i>in natura</i> (a) (4000 x); (b) 10000 x; pirolisado (c) 4000 x; (d) 10000 x; funcionalizado (e) 4000 x; (f) 10000 x .....	104
Figura 18 - Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície das amostras após o processo de adsorção para lodo <i>in natura</i> (a) (4000 x); (b) 10000 x; pirolisado (c) 4000 x; (d) 10000 x; funcionalizado (e) 4000 x; (f) 10000 x .....	105
Figura 19 - Difratomia de Raios X do lodo de esgoto a) e b) <i>in natura</i> ; c) e d) pirolisado e e) e f) funcionalizado, antes e após o processo de adsorção.....	109
Figura 20 - Análise termogravimétrica do lodo a) e (b) <i>in natura</i> , c) e d) pirolisado, e) e f) funcionalizado com HNO <sub>3</sub> , antes e após o processo de adsorção.....	112
Figura 21 - Variação do diâmetro dos poros das amostras do lodo <i>in natura</i> (—), pirolisado (—) e funcionalizado (—) .....	117
Figura 22 - Isotermas de (■) adsorção e (□) dessorção de N <sub>2</sub> do lodo <i>in natura</i> ; adsorção (▲) e dessorção (Δ) do lodo pirolisado e adsorção (●) e dessorção (○) de N <sub>2</sub> do lodo funcionalizado com HNO <sub>3</sub> .....	118

Figura 23 - Influência do pH e tempo de equilíbrio da adsorção de corante para (a) lodo <i>in natura</i> , (b) lodo pirolisado e (c) lodo funcionalizado com HNO <sub>3</sub> .....	119
Figura 24 - Cinética de adsorção de corante Vermelho Reativo 120 em lodo de esgoto <i>in natura</i> na concentração inicial de 25 mg L <sup>-1</sup> em diferentes valores de pH e temperatura .....	122
Figura 25 - Cinética de adsorção de corante Vermelho Reativo 120 em lodo de esgoto pirolisado na concentração inicial de 25 mg L <sup>-1</sup> em diferentes valores de pH e temperatura .....	129
Figura 26 - Cinética de adsorção de corante Vermelho Reativo 120 em lodo de esgoto funcionalizado com HNO <sub>3</sub> na concentração inicial de 25 mg L <sup>-1</sup> em diferentes valores de pH e temperatura .....	134
Figura 27 - Gráfico de Pareto para remoção de corante com (a) lodo <i>in natura</i> , (b) lodo pirolisado e c) lodo funcionalizado.....	142
Figura 28 - Distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis respostas para remoção de corante com a) lodo <i>in natura</i> , b) lodo pirolisado e c) lodo funcionalizado.....	147
Figura 29 - Curvas de nível e Superfícies de resposta para as eficiências de remoção de corante com: (a) lodo <i>in natura</i> , (b) lodo pirolisado e c) lodo funcionalizado.....	148
Figura 30 - Desejabilidade do planejamento estatístico do lodo <i>in natura</i> para obtenção da condição ótima da adsorção.....	150
Figura 31 - Desejabilidade do planejamento estatístico do lodo pirolisado para obtenção da condição ótima da adsorção.....	150
Figura 32 - Desejabilidade do planejamento estatístico do lodo funcionalizado para obtenção da condição ótima da adsorção.....	151
Figura 33 - Isoterma de adsorção relacionando quantidade adsorvida <i>versus</i> concentração para: (●) lodo <i>in natura</i> ; (●) lodo pirolisado e (■) lodo funcionalizado com HNO <sub>3</sub> .....	154
Figura 34 - Isotermas de adsorção do corante no a) lodo <i>in natura</i> , b) lodo pirolisado e c) lodo funcionalizado .....	155
Figura 35 - Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 no lodo a) <i>in natura</i> , b) pirolisado e c) funcionalizado.....	161
Figura 36 - Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 no lodo <i>in natura</i> ajustado pelo modelo de Langmuir .....	163
Figura 37 - Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 no lodo pirolisado ajustado pelo modelo de Langmuir .....	163
Figura 38 - Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 no lodo funcionalizado ajustado pelo modelo de Langmuir.....	164
Figura 39 – Desenho proposto para tratamento de efluente contendo corante RR 120 com base no melhor resultado cinético obtido em condições de pH e temperatura para cada adsorvente.....	168
Figura 40 - Desenho proposto para tratamento de efluente contendo corante RR 120 no resultado experimental cinético obtido em pH <i>in natura</i> do corante a 30 °C .....	169
Figura 41 - Influência do pH e tempo de equilíbrio da adsorção de corante para lodo <i>in natura</i> em pH (a) 3,5; (b) 4,7; (c) 7,5; (d) 10,3 e (e) 11,5.....	196
Figura 42 - Influência do pH e tempo de equilíbrio da adsorção de corante para lodo pirolisado em pH (a) 3,5; (b) 4,7; (c) 7,5; (d) 10,3 e (e) 11,5 .....	197

Figura 43 - Influência do pH e tempo de equilíbrio da adsorção de corante para lodo funcionalizado com HNO <sub>3</sub> em pH (a) 3,5; (b) 4,7; (c) 7,5; (d) 10,3 e (e) 11,5 .....	198
Figura 44 - Isotermas de adsorção do corante RR 120 em lodo <i>in natura</i> .....	199
Figura 45 - Isotermas de adsorção do corante RR 120 em lodo pirolisado .....	200
Figura 46 - Isotermas de adsorção do corante RR 120 em lodo funcionalizado ....	201

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Diferenças entre adsorção física e química .....	37
Quadro 2 - Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, $R_L$ .....	47
Quadro 3 - Estudos com lodo de diferentes origens como adsorvente alternativo para remoção de corantes.....	55
Quadro 4 - Classificação convencional para tratamento de efluentes.....	57
Quadro 5 - Propriedades e características gerais do corante utilizado .....	64
Quadro 6 - Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados nas análises de caracterização .....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento .....	82
Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental.....	83
Tabela 3 - Parâmetros para validação da metodologia analítica.....	92
Tabela 4 - Resultados obtidos na caracterização físico-química dos adsorventes.	94
Tabela 5 - Grupos funcionais e suas bandas de absorção no infravermelho reportadas por Silverstein.....	102
Tabela 6 - Identificação dos grupos funcionais pelo método de Boehm .....	102
Tabela 7 - Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) com os adsorventes antes do processo de adsorção.....	107
Tabela 8 - Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) com os adsorventes após o processo de adsorção.....	108
Tabela 9 - Fases identificadas no ensaio de DRX do lodo <i>in natura</i> , pirolisado e funcionalizado .....	110
Tabela 10 - Resultados da análise termogravimétrica do lodo <i>in natura</i> , pirolisado e funcionalizado com HNO <sub>3</sub> , antes e depois do processo de adsorção.....	111
Tabela 11 - Resultados da caracterização textural das amostras de lodo <i>in natura</i> , pirolisado e funcionalizado com HNO <sub>3</sub> .....	115
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do corante em lodo de esgoto <i>in natura</i> .....	126
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do corante em lodo de esgoto pirolisado.....	132
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do corante em lodo de esgoto funcionalizado com HNO <sub>3</sub> .....	137
Tabela 15 - Pesquisas de adsorção de corante em diferentes adsorventes ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem .....	139
Tabela 16 - Fatores experimentais e variável resposta.....	140
Tabela 17 - Efeitos estimados para a remoção de corante .....	141
Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do corante RR120.....	144
Tabela 19 - Análise de variância para obtenção dos modelos matemáticos .....	145
Tabela 20 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R <sup>2</sup> ) das variáveis respostas.....	146
Tabela 21 - Valores preditos e calculados nos modelos de regressão .....	152
Tabela 22 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich no lodo <i>in natura</i> (LI), pirolisado (LP) e funcionalizado (LF) .....	157
Tabela 23 - Parâmetros das isotermas de Langmuir no lodo <i>in natura</i> , pirolisado e funcionalizado com HNO <sub>3</sub> para as temperaturas de 25, 45 e 55 °C.....	162
Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante RR 120 pelos adsorventes LI, LP e LF .....	165
Tabela 25 - Custos estimados para a obtenção de 500 g de adsorvente tratados térmico e quimicamente .....	171
Tabela 26 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico DCCR para o lodo <i>in natura</i> .....	193
Tabela 27 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico DCCR para o lodo pirolisado .....	194

Tabela 28 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico DCCR para o lodo funcionalizado com HNO <sub>3</sub>	195
Tabela 29 - Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich em lodo <i>in natura</i> .....	199
Tabela 30 - Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich em lodo pirolisado .....	200
Tabela 31 - Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich em lodo funcionalizado .....	201



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B.E.T	Brunauer-Emmett-Teller
B.J.H	Barret, Joyner e Halenda
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
<i>ETAD</i>	<i>Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry</i>
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LABSAN	Laboratório de Saneamento
DL	Dose letal
LF	Lodo funcionalizado quimicamente com HNO <sub>3</sub>
LI	Lodo <i>in natura</i>
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
LP	Lodo pirolisado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH <sub>pcz</sub>	Ponto de carga zero
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
rpm	Rotações por minuto
RR120	<i>Red Reactive 120</i>
RSU	Resíduo sólido urbano

SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
TFD	Teoria Funcional de Densidade
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$\Delta G^{\circ}$	Varição da Energia livre de Gibbs padrão ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta H^{\circ}$	Varição da Entalpia padrão ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta S^{\circ}$	Varição da Entropia padrão ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$C_0$	Concentração inicial do adsorvato na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C$	Concentração final do adsorvato ou concentração de equilíbrio na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$A_{\text{BET}}$	Área superficial BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$k_1$	Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo-Primeira Ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$K_F$	Constante de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$n$	Constante de Freundlich
$\text{cm}^3$	Centímetros cúbicos
$q_e$	Quantidade de Adsorvato por Unidade de Massa do Adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$R$	Constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$R^2$	Coefficiente de correlação linear
$T$	Temperatura da solução ( $^{\circ}\text{C}$ )
$V$	Volume da solução (mL ou L)
$m$	Massa da amostra (mg)
$X^2$	Qui-quadrado

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
3.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	22
3.1.1 Métodos de tratamento para efluentes têxteis.....	22
3.2 CORANTES TÊXTEIS.....	27
3.2.1 Classificação dos corantes.....	29
3.2.2 Problemas ambientais causados pelo uso de corantes têxteis .....	32
3.2.3 Aspectos Toxicológicos .....	34
3.3 ADSORÇÃO.....	34
3.3.1 Tipos de adsorção .....	35
3.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção .....	37
3.3.3 Análise textural de caracterização dos adsorventes - Isotermas produzidas por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	39
3.3.4 Isotermas de adsorção.....	43
3.3.5 Cinética da adsorção.....	48
3.3.6 Aspectos termodinâmicos na adsorção.....	51
3.4 ADSORVENTES .....	53
3.5 ADSORVENTE ALTERNATIVO DE LODO DE ESGOTO.....	54
3.5.1 Definição e composição do lodo de esgoto .....	54
3.5.2 Classificação do lodo.....	56
3.5.3 Tratamento do lodo da ETE .....	57
3.5.4 Coleta e Disposição final do lodo da ETE .....	59
3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	61
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>63</b>
4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS .....	64
4.1.1 Adsorventes .....	64
4.1.2 Adsorvato .....	64
4.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.....	66
4.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	66
4.4 PREPARO DOS ADSORVENTES.....	67
4.4.1 Tratamento físico-químico (térmico).....	67
4.4.2 Tratamento químico .....	68
4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ADSORVENTE .....	68
4.5.1 Teor de umidade, material volátil e teor de cinzas .....	69
4.5.2 Massa específica real.....	72
4.5.3 Determinação do pH .....	73
4.5.4 Ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ) .....	74
4.5.5 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	74
4.5.6 Grupos funcionais - Método de Boehm .....	75
4.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	77
4.5.8 Difractometria de Raios X (DRX) .....	78
4.5.9 Análise termogravimétrica (TG).....	78
4.5.10 Análise textural por Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	79
4.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	79
4.6.1 Curvas de varredura do corante RR 120 e curvas analíticas .....	80

4.6.2 Avaliação dos tratamentos através do Planejamento experimental .....	82
4.6.3 Ensaios cinéticos de adsorção .....	84
4.6.4 Isotermas de adsorção .....	86
4.6.5 Termodinâmica de adsorção .....	87
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>88</b>
5.1 VARREDURA E CURVA ANALÍTICA DO ADSORVATO .....	88
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	93
5.2.1 Análise Granulométrica .....	93
5.2.2 Análises físico-químicas dos adsorventes .....	94
5.2.3 pH do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) .....	97
5.2.4 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	98
5.2.5 Grupos carboxílicos pelo Método de Boehm .....	102
5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	103
5.2.7 Difractometria de Raios-X .....	109
5.2.8 Análise Termogravimétrica (TG) .....	111
5.2.9 Adsorção/Dessorção de $N_2$ .....	115
5.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	118
5.3.1 Influência do pH .....	118
5.3.2 Investigação da Capacidade Adsorptiva - Cinética de Adsorção .....	122
5.3.3 Investigação da Capacidade Adsorptiva - Isotermas de Adsorção .....	153
5.3.4 Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 .....	160
5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	167
5.5 ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA SIMPLIFICADO .....	170
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>173</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>176</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>177</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>193</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>196</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>199</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm se tornado mais frequentes e críticos, principalmente devido à expansão das atividades industriais aliada ao crescimento populacional. Um dos problemas relacionados é a contaminação dos corpos hídricos que recebem resíduos heterogêneos, influenciando a qualidade da água recebida.

Neste contexto, as indústrias têxteis recebem destaque, pois consomem grandes volumes de água e produtos químicos, oriundos principalmente das etapas de tingimento e acabamento. Como consequência, há geração de efluentes líquidos, os quais, quando não tratados e destinados corretamente, são possíveis causadores de contaminação dos corpos hídricos receptores (SOARES, 1998).

Dentre as substâncias geradas encontram-se principalmente os corantes, que são moléculas orgânicas formadas por grandes e complexas estruturas químicas, sendo possível fonte de interferência em processos biológicos, como por exemplo, a fotossíntese (MCKAY, 1996; GUPTA; SUHAS, 2009).

A remoção da cor é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que são perdidos para o ambiente durante o processamento de tingimento das fibras têxteis, aproximadamente 20% da produção mundial de corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Apesar da existência de diversas alternativas para tratamento de águas residuárias, parte dos processos atuais são onerosos e, em geral, produzem novos resíduos sem potencial de reaproveitamento, não solucionando o problema.

Portanto, não há um processo simples capaz de remover adequadamente os efluentes coloridos, sobretudo devido a sua natureza complexa e recalcitrantes (KUNZ et al., 2002). O processo biológico convencional não apresenta grande eficiência no tratamento deste tipo de efluente devido à baixa capacidade de biodegradabilidade, tornando os processos físico-químicos mais comumente empregados (VASQUES et al., 2011).

A busca por alternativas economicamente viáveis, aliada a oferta de resíduos passíveis de reciclagem, somadas às imposições das legislações nas quais são exigidos tratamentos eficientes, motiva-se o desenvolvimento de novas tecnologias.

A adsorção apresenta-se como método alternativo no tratamento de efluentes contendo corantes, pois é um processo de separação e purificação amplamente

utilizado para remoção de poluentes dificilmente biodegradáveis (LEDAKOWICS et al., 2001). Este processo apresenta-se como uma técnica promissora em comparação a outros métodos de remoção e vem ganhando destaque nas últimas décadas (JAIN et al., 2003; HO; MCKAY, 2003).

Segundo Schmidt (1997), a adsorção pode ser definida como a concentração ou acúmulo de compostos químicos sobre uma superfície, na qual as moléculas de um soluto são atraídas para sítios vagos existentes no adsorvente, ali se fixando devido à ação de forças físicas ou de ligações químicas.

Este processo alia baixo custo (dependendo do adsorvente) e elevada eficiência na remoção, além de permitir que o adsorvente seja recuperado sem ter alteração na sua identidade e possibilitar sua reutilização no processo.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes, pois apresenta características adequadas para implementação em escala industrial. Além de apresentar alta capacidade adsortiva, este material adsorvente apresenta boa capacidade de regeneração e baixa reatividade térmica. Entretanto, sua ampla utilização é restrita devido ao alto custo de aquisição (CRINI, 2006; MCKAY, 1996).

Assim, pesquisas têm sido conduzidas para investigação da capacidade adsortiva utilizando adsorventes alternativos de baixo custo, como resíduos industriais, agrícolas ou domésticos, como serragem, bagaço de cana de açúcar, lodo de tratamento de água, lamas, argilas vermelhas, quitosana, entre outros resíduos (NETPRADIT et al., 2003; BAILEY et al., 1999; GUPTA; SUHAS, 2009).

Dentre estes resíduos, o lodo proveniente de estações de tratamento de esgoto sanitário (ETE) é uma opção de material adsorvente de baixo custo. Considerando que a disposição deste resíduo em aterro sanitário não contribui para a sustentabilidade socioambiental e reduz a vida útil do aterro, o uso deste passivo ambiental precisa ser consolidado por tratar-se de contribuição ao ambiente com reutilização e destinação final mais apropriadas. Portanto, sua aplicação como adsorvente tem capacidade de permitir o uso de um passivo ambiental reconhecidamente impactante.

O objetivo principal deste trabalho foi analisar a capacidade de adsorção do lodo de ETE, com ou sem ativação, na remoção do corante têxtil Vermelho Reativo 120 em solução aquosa, em diferentes condições de temperatura e pH. Além disso, validar modelos matemáticos por meio de análise estatística de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), através da realização de ensaios cinéticos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da adsorção do corante têxtil Vermelho Reativo 120 em solução aquosa em lodo de esgoto sanitário *in natura*, pirolisado e funcionalizado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar tratamento térmico e tratamento químico do lodo de esgoto sanitário utilizando  $\text{HNO}_3$  para elevar a área superficial e contribuir com o aumento da capacidade de adsorção;
- Caracterizar física e quimicamente os materiais adsorventes em termos de teor de umidade, material volátil e cinzas; massa específica real; pH;  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ; área específica e volume e tamanho dos poros; Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); método de Boehm; Microscopia Eletrônica de Varredura e Sistema de Energia Dispersiva (MEV/EDS); Difratometria de Raios X (DRX) e Análise termogravimétrica;
- Otimizar o par pH e temperatura nas condições avaliadas para cada adsorvente por meio de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e validar o modelo matemático proposto;
- Estudar a cinética de adsorção e comparar com os modelos teóricos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Determinar as isotermas de adsorção com base nas isotermas de Langmuir e Freundlich;
- Determinar as propriedades termodinâmicas, variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) padrões para determinar o efeito do calor e a espontaneidade da adsorção.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada revisão da literatura a respeito dos corantes, a problemática envolvendo os mesmos e alguns métodos de remoção de corantes em efluentes têxteis, mais especificamente, o processo de adsorção. Fatores que influenciam o processo de adsorção, estudos de equilíbrio cinético e as isotermas de adsorção também serão mencionados.

Além da revisão sobre a importância dos adsorventes alternativos e estudos pertinentes agregando a utilização de lodo de esgoto como adsorvente de baixo custo para remoção de corantes, apresenta-se também a classificação deste resíduo, a composição do material bem como técnicas de tratamento e disposição final do mesmo.

#### 3.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

##### 3.1.1 Métodos de tratamento para efluentes têxteis

Atualmente, o desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de efluentes industriais têxteis vem sendo estudado, visando redução do impacto ao ambiente. O tratamento de efluentes têxteis depende de uma série de fatores como tipo de corante utilizado, natureza molecular do corante e qualidade mínima exigida para lançamento deste efluente tratado em corpos hídricos.

A heterogeneidade dos efluentes aliada à presença de aditivos e surfactantes de estruturas sintéticas complexas e distintos sistemas de produção, dificultam a escolha da técnica para tratamento dos efluentes gerados, uma vez que um único simples tratamento pode não ser eficiente para tratar o efluente de maneira adequada, sendo necessária utilização de um conjunto de métodos para obter condições aceitáveis de tratamento (CRINI, 2006).

Efluentes contendo corante podem ser tratados tanto por métodos físicos, químicos ou biológicos (KUNZ et al., 2002; FORGACS et al., 2004).

Os efluentes gerados na indústria têxtil são originados a partir das operações de diferentes setores: preparação do material cru, tingimento, beneficiamento, tecelagem, dentre outras. Essas etapas são complexas e devido às frequentes mudanças por demanda de mercado, há variabilidade no volume e ampla diversidade de produtos químicos presentes nos efluentes gerados.

Apesar das características dependerem das operações específicas das unidades produtoras em questão, os efluentes comumente apresentam elevada temperatura e cor, pH instável, baixa Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO) e elevado teor de sólidos em suspensão (MONTAÑO, 2007).

Nestes efluentes são encontrados uma gama de compostos, como monômeros, oligômeros e polímeros, que compreendem substâncias utilizadas como produtos auxiliares na produção e tratamento têxtil. Concomitantemente, os principais tipos de poluentes identificados são biocidas utilizados no crescimento ou estoque da fibra, produtos de acabamento, surfactantes, amidos, solventes, metais pesados, sais, nutrientes, agentes oxidantes e redutores e halógenos orgânicos (U.S. EPA, 1996).

Segundo Shu e Chang (2005), dentre os efluentes de indústrias têxteis, os de tingimento e acabamento são os mais complexos de serem tratados, seja por processos biológicos, químicos ou físicos. Um fator agravante é que a porcentagem fixada do corante aplicado às fibras têxteis pode variar de 60% a 98% para corantes sulfurosos (enxofre) e básicos, respectivamente, sendo o restante desperdiçado (U.S. EPA, 1997). Isto significa que a quantidade incorporada ao efluente é significativamente alta dependendo do tipo do corante.

#### 3.1.1.1 Métodos físicos e químicos

Nos tratamentos físico-químicos estão incluídos diferentes técnicas de precipitação, adsorção, filtração e osmose reversa (LANG, 2009; DOBLE; KUMAR, 2005).

A adsorção de corantes sintéticos em adsorventes eficientes e de baixo-custo é considerado um método de remoção simples e econômico (FORGACS et al.,

2004; HO; MCKAY, 2003). Neste processo é feita remoção de substâncias solúveis que estão em solução, baseando-se na capacidade de retenção de poluentes por adsorventes com alta superfície específica, porosidade, ou também por forças intermoleculares e/ou afinidade química (LANG, 2009).

A filtração com uso de membranas especiais, incluindo ultrafiltração, nanofiltração e osmose tem demonstrado remoção de cor de forma satisfatória. Estes métodos podem ser usados para filtração e reciclagem e a metodologia aplicada consiste na capacidade de clarificar, concentrar e separar efetivamente moléculas de corantes com dimensões adequadas (suficientemente grandes) para serem separadas do efluente.

As principais desvantagens da tecnologia com membranas são os altos custos de investimento, limpeza e possibilidade de incrustação, com alta produção de água de rejeito (LANG, 2009; ROBINSON et al., 2001; ANJANEYULU et al., 2005; GUARANTINI; ZANONI, 2000).

O uso da técnica de coagulação/floculação com polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos apresenta eficiência como tratamento terciário na remoção de corantes de efluente têxtil. Entretanto, o resultado depende do tipo e estrutura do corante a ser removido. Todavia, para obter elevada eficiência, nestes processos é utilizado adicionalmente, polieletrólito,  $(Al_2(SO_4)_3)$ , amônia, dentre outros), para promover sedimentação dos flocos, que por sua vez, irá acrescentar resíduo no efluente (LANG, 2009; GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Tratamentos químicos são aqueles em que a remoção ou conversão de corantes é provocada pela adição de produtos químicos ou reações químicas, como oxidação eletroquímica e ozonização (GROSSMAN et al., 2012).

O método de degradação química é baseado na remoção de corante do efluente por meio de um processo catalítico ou radiação ultravioleta. Os processos oxidativos são um dos métodos mais utilizados na descoloração química, principalmente por conta da facilidade de aplicação, baixo consumo de reagentes e rapidez de reação. O principal agente oxidativo é o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Outros métodos de descoloração química existentes variam conforme o método que o  $H_2O_2$  é ativado (ROBINSON et al., 2001; GUPTA; SUHAS, 2009).

Segundo Robinson (2001) tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluentes, porém apresentam elevado custo. Porém, outro método

químico conhecido por processos de eletrólise do corante também tem sido empregado como medida alternativa ao tratamento de efluentes coloridos.

Nesta técnica, ocorre degradação da molécula de maneira eletroquímica através do potencial ou com controle da corrente, ou até mesmo através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. Entretanto, este método tem sido deixado de lado devido ao maior consumo e gasto com energia, além da produção de reações paralelas como radicais hidroxila e outras reações indesejáveis (ROBINSON et al., 2001).

De acordo com Castanho et al. (2006), métodos de degradação de produtos via oxidação química ou eletroquímica poderiam ser melhor aproveitados através de estudos e investimentos com o objetivo de gerar metabólitos com características de menor toxicidade e redução nos custos.

A técnica de ozonização remove a cor do efluente e o deixa com reduzidos valores de DQO que atendem à legislação vigente para lançamento em corpos hídricos. Este método apresenta preferência para moléculas de corante que contenham duplas ligações.

Entretanto, assim como os outros métodos, há vantagens e desvantagens. A vantagem é que ozônio pode ser aplicado em estado gasoso, não aumentando o volume do efluente e nem a formação de lodo. Como desvantagens podem ser citados o tempo de meia vida do ozônio (20 minutos) e o aumento da toxicidade de alguns intermediários da reação, sendo imprescindível realizar acompanhamento do processo por meio de testes de toxicidade (ROBINSON et al., 2001; GUPTA; SUHAS, 2009; KUNZ et al., 2002).

### 3.1.1.2 Métodos Biológicos

Os tratamentos biológicos diferem de acordo com a presença ou ausência de oxigênio em tratamento aeróbio ou anaeróbio, com sistemas de lodos ativados, filtros biológicos, dentre outros (ZAMORA, 2002; LANG, 2009; DOBLE; KUMAR, 2005).

O tratamento biológico é normalmente a técnica mais comum e difundida no tratamento de efluentes contendo corantes, além de ser a alternativa mais

econômica quando comparada as demais técnicas de tratamento. Alguns métodos de biodegradação como descoloração por fungos, algas e bactérias e mineralização são frequentemente empregados, pois vários microrganismos possuem capacidade de acumular diferentes poluentes (CRINI, 2006).

A metodologia oferece vantagens por ser relativamente menos onerosa e os produtos finais da mineralização completa não apresentam toxicidade. Entretanto, o tratamento biológico é limitado pela sensibilidade dos organismos a variações climáticas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e dos resíduos gerados. O processo pode ser aeróbio, anaeróbio ou combinado aeróbio-anaeróbio (GUPTA; SUHAS, 2009; FORGACS et al., 2004; CRINI, 2006).

Segundo Kunz et al. (2002) houve aumento de interesse no fungo *Phanerochaete Chrysosporium* que é capaz de mineralizar poluentes resistentes à degradação, inclusive alguns corantes azo. A utilização de outros fungos e também bactérias vem sendo estudadas, como o fungo *Pleurotus ostreatus* que foi estudado por Abadulla et al. (2000) para degradação de corante. A utilização de bactérias *Pseudomonas sp* na degradação de corantes também foi reportada por Zissi et al. (1997) e segundo os autores, estes microrganismos são particularmente úteis para degradação de corante azo, pois tem capacidade de realizar fragmentação nas ligações azo deste tipo de composto.

Estudos têm demonstrado que a combinação de reação de degradação seguida de métodos de adsorção pode aumentar a eficiência das técnicas de tratamento. Guarantini; Zanoni (2000) concluíram que o tratamento eficiente de efluente têxtil requer pesquisas mais aprofundadas e investimentos a longo prazo com elevados custos. Porém, a implantação destes sistemas certamente requer trabalho substancial com projetos em grandes áreas de construção e elevados investimentos.

Entretanto, de acordo com Pala e Tokat (2002), a baixa biodegradabilidade de uma série de corantes e produtos químicos têxteis indica que o tratamento por métodos biológicos nem sempre na maioria dos casos é a melhor alternativa para tratamento de efluente, em termos de remoção de cor.

Com isso, o método físico de adsorção torna-se uma alternativa aplicada para remoção de corantes. O processo de adsorção pode ocorrer com o uso de diferentes adsorventes, como carvão ativado, sílica gel e adsorventes alternativos como resíduos agrícolas, urbanos e industriais.

### 3.2 CORANTES TÊXTEIS

O fascínio e deslumbramento pelas cores são notados desde a antiguidade. O homem utiliza corantes e pigmentos há mais de 4.000 anos. Esta utilização era percebida em pinturas nas cavernas, inicialmente com corantes de fontes naturais como folhas, raízes e até mesmo de substâncias extraídas de animais (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Em meados de 1856, um químico inglês conhecido como William Henry Perkin sintetizou a mauveína, o primeiro corante em laboratório. Atualmente, 90% dos corantes utilizados são sintéticos (SOUZA et al., 2015). Os referidos corantes possuem estruturas moleculares complexas, uma vez que durante sua síntese há possibilidade de ocorrência de várias reações químicas (SHREVE; BRINK, 1980).

Os corantes podem ser conhecidos como corantes ou pigmentos. Embora ambos os termos sejam usados indistintamente, há diferenças conceituais entre eles. A principal diferença entre ambos os termos conceituais, dá-se pela solubilidade. Os pigmentos são compostos que apresentam partículas insolúveis no meio de aplicação, formando uma mistura heterogênea.

Tais partículas são grandes e apresentam dificuldade de adentrar no substrato, permanecem na superfície e conseqüentemente, podem ser removidos com mais facilidade do tecido (BROADBENT, 2001; ZOLLINGER, 2003).

Por sua vez, o corante é altamente solúvel, principalmente durante o processo de tingimento (BROADBENT, 2001; ZOLLINGER, 2003).

Corantes são substâncias químicas utilizadas no processo de coloração de fibras, aplicados por meio de líquidos com alto teor de solubilidade, sendo necessária a existência de afinidade específica entre o corante e a fibra utilizada (LEAL, 2003).

De acordo com Ferreira (2009), os corantes têm propriedades para tornarem-se completamente ou parcialmente solúveis, formando uma mistura homogênea. Por sua vez Zollinger (2003) define corantes como materiais que atribuem cor, cuja característica principal é a capacidade de absorver e emitir luz na região do visível (400 a 700 nm).

Contudo, os corantes têxteis devem apresentar alta resistência com o objetivo de evitar descoloração do tecido, formando um grupo de compostos de difícil

degradação, que por sua vez, pode interferir no tratamento de efluentes (PEIXOTO et al., 2013).

Neste sentido, variedades de corantes são comumente utilizadas em diversos ramos industriais, abrangendo desde indústrias têxteis, cosméticas, fotográfica, dentre outras (GUARANTINI; ZANONI, 2000; KUNZ et al., 2002; MELLO et al., 2013).

Apesar dos corantes serem utilizados em áreas distintas, estes são predominantemente utilizados em indústrias têxteis, sendo que o seu processo é dividido em três etapas, sendo de formação das fibras, seguida pela formação dos tecidos e por fim, acabamento, envolvendo o processo de tingimento, no qual há maior consumo de água e uso de corantes (MELLO et al., 2013).

A etapa do tingimento é responsável pela maior geração dos efluentes têxteis, pois nesta etapa são feitas lavagens contínuas com objetivo de retirar o excesso de corante ou os corantes não fixados completamente às fibras (ALDEGS et al., 2000). Em virtude disso, é utilizada quantidade significativa de água e como consequência há geração de resíduos das mais diversas composições, englobando, em geral, substâncias orgânicas e inorgânicas.

Na indústria têxtil são consumidos grandes volumes de água no beneficiamento de seus produtos. Segundo Von Sperling (2007), o insumo de água pode representar 90% do consumo geral da indústria por tonelada de tecido produzido. Dados recentes indicam que a quantidade de água consumida depende de fatores como a configuração e tamanho da indústria, porém, em alguns casos o valor de água consumida chega a 3000 m<sup>3</sup> por dia (KARCI, 2014).

Em relação aos resíduos sólidos gerados na indústria têxtil, os principais são constituídos basicamente de fibras celulósicas e em menor escala proteicas e poliamídicas, fios, tecidos ou malhas, dentre outros (LANGE et al., 2006).

Apesar dos vários resíduos classificados como perigosos, a maior preocupação se refere ao lodo gerado no tratamento de efluentes, já que há uma relação direta entre a qualidade do efluente, quantidade gerada e as características dos resíduos sólidos (LANGE et al., 2006; CASTILHOS et al., 2011).

Grande parte dos resíduos produzidos são caracterizados pela sua toxicidade que implica no aumento dos riscos associados à sua destinação final inadequada. Sendo assim, o planejamento ambiental é fundamental para alcançar a efetiva redução das fontes de contaminação.

A respeito da constituição das moléculas dos corantes, esta pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo, que confere cor ao composto e absorve a luz, e os grupos auxiliares (auxocromos) que são responsáveis pela fixação às fibras do tecido, papel, entre outros (KUNZ et al., 2002; MELLO et al., 2013; GUPTA, SUHAS, 2009).

Há vários grupos cromóforos comumente utilizados na síntese de corantes. Entretanto, atualmente o grupo de maior atuação pertence à família dos corantes azo. Estes apresentam em sua estrutura, um ou mais grupamentos N=N interligados aos sistemas aromáticos. Os corantes azo são comumente empregados no tingimento de fibras têxteis (KUNZ et al., 2002; GUPTA, SUHAS, 2009).

Desta forma, os corantes apresentam uma série de classificações de acordo com a estrutura química de cada classe.

### 3.2.1 Classificação dos corantes

Os corantes têxteis podem ser classificados com relação ao tipo de fibra, pela maneira de forma como são fixados à fibra e por fim, de acordo com sua estrutura química, como, por exemplo, azo, antraquinona, indigóides, dentre outros (CASTANHO et al., 2006).

Há uma variedade de corantes, classificados principalmente quanto à fixação à fibra (CASTANHO et al., 2006; FLECK et al., 2013; MELLO et al., 2013). Com relação a esta maneira de fixação, os corantes são classificados como: ácidos, reativos, diretos, básicos, azóicos, dispersivos, de enxofre, à cuba, pré-metalizados, dos quais alguns não se aplicam à indústria têxtil, citando os pré-metalizados e os básicos (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Apesar da existência de várias classes de corante, a mais utilizada em nível mundial é a dos corantes reativos (KUNZ et al., 2002).



## Corantes reativos

Os corantes reativos possuem como característica principal a alta solubilidade em água, além da existência de grupos reativos adequados capazes de formar uma ligação covalente entre o corante e a fibra, onde esta ligação proporciona maior fixação na cor do tecido quando comparado a outras classes de corante em que o processo opera-se por meio de ligações com maior intensidade (CERQUEIRA, 2009; GUARANTINI; ZANONI, 2000; VASQUES et al., 2011).

Tal classe de corante tornou-se uma das classes mais utilizadas pela satisfatória característica de tingimento e estabilidade química e fotolítica (MOSCOFIAN, 2009). Estes corantes baseiam-se em grupos cromóforos azo combinados com distintos grupos reativos. A reação química costuma ocorrer por vários meios, entre eles através da substituição do grupo nucleofílico por grupos hidroxilas da celulose ou por reação de adição (KUNZ et al., 2002; ZOLLINGER, 2003; GUPTA; SUHAS, 2009; GUARANTINI; ZANONI, 2000; AKSU; AKIN, 2010).

## Corantes diretos

Os corantes diretos caracterizam-se como compostos com alta solubilidade em água capazes de tingir fibras por meio de interações de Van der Waals. A afinidade do corante aumenta pelo uso de eletrólitos, bem como na configuração da molécula do corante e até mesmo pela dupla ligação conjugada que eleva a capacidade de adsorção do corante sobre a fibra.

Nesta classe de corantes apresentam-se corantes contendo um ou mais grupo azo (diazó, triazo, dentre outros) (GUARANTINI; ZANONI, 2000; VASQUES, 2008; BROADBENT, 2001).

Pesquisas apontam que apesar da elevada comercialização dos corantes, dentre eles corantes diretos, poucas pesquisas referentes à utilização foram disponibilizadas nas últimas décadas. Esta classe de corantes apresenta como vantagem o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüentemente a

diminuição da concentração do corante na geração de efluentes (DEL MONEGO, 2007; MOSCOFIAN, 2009).

### Corantes azóicos

Os corantes azóicos são compostos coloridos, insolúveis em água que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento (CERQUEIRA, 2009; MOSCOFIAN, 2009).

A classe de corantes azóicos é imprescindivelmente utilizada no tingimento do algodão. Entretanto, este corante pode ser confundido com muitos outros corantes solúveis que apresentam também o grupo azo (BROADBENT, 2001).

### Corantes ácidos

Os corantes ácidos estão associados a um grupo de corantes aniônicos englobando de um a três grupos sulfônicos. Tais grupos tornam o corante geralmente mais solúvel em água e apresentam importância fundamental no método de aplicação do corante nas fibras (FLECK et al., 2013; MOSCOFIAN, 2009).

No processamento da tintura, o corante previamente neutralizado (solução de cloreto, acetato, hidrogenossulfato, dentre outras) liga-se à fibra por meio de uma troca iônica, envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada (DEL MONEGO, 2007).

Este grupo de corantes apresenta estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, dentre outros, que fornecem ampla faixa de coloração e grau de fixação (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

## Corantes de enxofre

Esta classe de corantes caracteriza-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos. São produtos altamente insolúveis em água e solubilizados por redução. Estes compostos são utilizados principalmente no processo de tintura de fibras celulósicas, atribuindo cores como preto, verde, marrom, dentre outras, com boa fixação. No entanto, esta classe engloba resíduos de corantes altamente tóxicos (GUARANTINI; ZANONI, 2000; BROADBENT, 2001; MOSCOFIAN, 2009).

## Corantes básicos (catiônicos)

A denominação de corantes básicos ou catiônicos dá-se em virtude da produção de íons em solução. Esta classe engloba corantes com baixa solubilidade.

São formadas ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra, fazendo com que haja forte ligação e dificuldade de migração entre ligações (SILVA, 2012). Os corantes básicos produzem cores brilhantes e com boa resistência (com exceção em fibras naturais), além de apresentarem vasta cartela de cores (GUARANTINI; ZANONI, 2000; MOSCOFIAN, 2009).

Desta forma, é indispensável identificar os problemas acarretados pela utilização descomedida e descarte inadequado dos corantes, e assim, propôr métodos de controle de utilização e rigor para o descarte adequado e uso tecnologias de tratamento eficientes.

### 3.2.2 Problemas ambientais causados pelo uso de corantes têxteis

A eliminação de cor residual e corante em águas causa danos ao ambiente pelo fato de serem tóxicos à vida aquática. Segundo Aksu (2000) e Abdel-Aal et al. (2006), é difícil remover corante dos efluentes, uma vez que tais compostos são

estáveis à luz, calor e agentes de oxidação, além de serem biologicamente não degradáveis.

A diversidade aquática é reduzida devido ao bloqueio da passagem da luz através da água (Allen et al., 2005) que contribuiu para redução da qualidade da água.

Os efluentes que contém corantes reativos possuem limitada biodegradabilidade em ambiente aeróbio. Já os azo corantes podem se decompor em aminas aromáticas com possível potencial carcinogênico sob condições anaeróbias.

As normas e regulamentações desenvolvidas para controle mais rigoroso da disposição de rejeitos de corantes têm causado impacto na indústria de corantes fazendo com que sejam desenvolvidos corantes com maior capacidade de fixação às fibras. Entretanto, pouco é reportado sobre o impacto destes rejeitos na qualidade da água em ecossistemas aquáticos (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

O despejo de efluentes ainda que com concentrações inferiores de corantes, cujos efeitos não possam ser percebidos visualmente, podem apresentar outros contaminantes como umectantes, eletrólitos, dispersantes, dentre outros que podem contribuir significativamente com a poluição ambiental.

Além disso, a classe de corantes reativos é preocupante, uma vez que apresenta grupos químicos ativos capazes de reagir covalentemente com celulose na indústria têxtil. Porém esta reação é estendida na bioquímica para purificação de proteínas por comprovada reação com moléculas importantes. Assim, resíduos desta classe podem ser nocivos quando presentes em organismos vivos (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Concomitantemente, a aplicação e manufaturamento de outros corantes à base de enxofre, complexantes metálicos, do tipo disperso e com elevada insolubilidade, apesar de produzirem rejeitos mais fáceis de serem removidos, em muitos casos envolvem substâncias secundárias que demonstram consideráveis problemas ambientais em razão da natureza tóxica destes materiais (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

### 3.2.3 Aspectos Toxicológicos

Para minimizar os possíveis problemas decorrentes da produção e aplicação dos corantes, foi fundada em 1974 a Associação Internacional chamada *ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry)*, a qual coordena a fabricação dos corantes. A associação desenvolveu fichas catalográficas de segurança contendo as informações sobre os potenciais riscos dos mesmos (ZOLLINGER, 2003).

A análise do grau de toxicidade oral dos corantes foi avaliada por um grupo de pesquisadores desta associação, medido através de 50% da dose letal ( $DL_{50}$ ). Apenas 1% dos corantes testados apresentaram  $DL_{50} < 250 \text{ mg kg}^{-1}$ , e nos outros não foram constatadas qualquer toxicidade ( $DL_{50} > 5 \text{ g kg}^{-1}$ ). Os corantes mais tóxicos são encontrados entre os corantes diazo e catiônicos (ZOLLINGER, 2003; OLIVEIRA et al., 2007).

Os riscos toxicológicos dos corantes sintéticos à saúde humana estão relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral e irritação e sensibilidade da pele, causada principalmente por corantes reativos e corantes dispersivos, além da ocorrência de problemas das vias respiratórias (ANLIKER, 1977).

Com isso, torna-se imprescindível o desenvolvimento e utilização de tecnologias eficientes no tratamento de efluentes contendo corantes ou poluentes biodegradáveis, que proporcionem métodos de controle e gerenciamento quanto ao descarte de efluentes de maneira correta.

### 3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de operação unitária que envolve transferência de massa e através dela busca-se concentrar substâncias constituintes de um fluido (adsorvato) na superfície de uma fase sólida (adsorvente), o que permitirá separar tais substâncias da solução. Denomina-se como adsorvente o material sólido que mantém o soluto na superfície por meio de forças físicas ou químicas (FOUST et al., 1982).

Na adsorção, as moléculas estão distribuídas e confinadas à superfície dos microporos do material sólido. Assim, sólidos com maiores áreas de superfície interna apresentarão maiores eficiências como adsorventes (RADECKI, 1999; COULSON; RICHARDSON, 1979).

A adsorção ocorre porque átomos da superfície do sólido apresentam uma posição incomum comparados aos átomos localizados no interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície. A tendência a neutralizar esta ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981).

### 3.3.1 Tipos de adsorção

A adsorção é amplamente classificada como adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção), de acordo com o tipo de ligação, ou seja, da forma como os átomos e moléculas podem se aderir na superfície de um adsorvente (MOSCOFIAN, 2009; RUTHVEN, 1984; DABROWSKI, 2001).

O processo da adsorção depende da existência de um campo de força, físico ou químico, no qual as moléculas constituintes na fase fluida aderem-se e são ou não retidas nas superfícies da fase sólida por meio destes dois principais níveis de interação (RADECKI, 1999; COULSON; RICHARDSON, 1979).

O tipo de ligação formado a partir da energia superficial produzida pode ser fraca ou forte. Quando por exemplo, o sólido é iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação existente é de caráter forte, conhecida como adsorção química ou quimissorção.

Ou seja, interações mais fortes, a nível energético de reações químicas são identificadas como adsorção química. Entretanto, se a ligação é fraca, ao nível de forças intermoleculares de Van der Waals e eletrostáticas, a adsorção é conhecida como adsorção física ou fisissorção. Etapas de liberação dos componentes adsorvidos incorrem sobre o fenômeno de dessorção (RUTHVEN, 1984; RADECKI, 1999; COULSON; RICHARDSON, 1979; FOUST, 1982).

Na adsorção física há possibilidade de formação de camadas moleculares sobrepostas, sendo um processo rápido e facilmente reversível, pois a união entre o soluto e o solvente é fraca. Assim, a recuperação de componentes adsorvidos é mais fácil, tendo a possibilidade do adsorvente ser usado outras vezes. Nesta classificação, o adsorvente pode ocorrer em múltiplas camadas, sendo por sua vez, exotérmica (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Moscofian (2009), a fisissorção é o resultado de interações intermoleculares onde há envolvimento de dipolos permanentes e induzidos, gerando uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração relativamente fracas entre as moléculas do adsorvente e adsorvato.

Em contrapartida, na adsorção química forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada), sendo um processo rápido, porém muitas vezes irreversível (FOUST, 1982).

Segundo Youssef et al. (2004), a adsorção é praticamente irreversível na quimissorção, com calor de adsorção superior ao da fisissorção. Neste caso, a variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, a elevação da temperatura favorece o processo de adsorção.

A natureza das espécies envolvidas é o que permitirá a ocorrência ou não da ligação química. Por isso, a adsorção química torna-se específica, e não ocorre igualmente para todos os adsorventes em solução (ADAMSON; GAST, 1997).

Em comparação com outros métodos, a adsorção apresenta-se eficiente e economicamente viável no tratamento de efluentes. Contudo, para um processo cada vez mais eficiente é necessária a utilização de um bom adsorvente com propriedades seletivas, alta capacidade e longa vida. Além disto, a realização de avaliação prévia para análise de quantidade e custo econômico deve ser elaborada (MCKAY, 1996).

No Quadro 1 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

**Quadro 1 - Diferenças entre adsorção física e química**

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Causadas por forças de Van der Waals, interações intermoleculares	Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção de 2 - 6 Kcal mol <sup>-1</sup>	Calor de adsorção de 10 – 200 Kcal mol <sup>-1</sup>
Camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	Camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da adsorção.
Formação de multicamada	Formação de monocamada
Ocorre somente abaixo da temperatura crítica	Ocorre também em altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado em sua superfície
Baixo calor de adsorção ( $\Delta H_{ADS} < 2\Delta H_{VAP}$ )	Alto calor de adsorção ( $\Delta H_{ADS} > 2\Delta H_{VAP}$ )

Fonte: Coutinho et al. (2001); Radecki (1999); Ruthven (1984).

Além das diferenças entre a adsorção física e química, há outros fatores que podem influenciar no processo de adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, solubilidade do soluto, pH do meio e a temperatura.

### 3.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente são alguns dos fatores que podem influenciar o processo de adsorção, com importância no ordenamento do grau em que a adsorção pode ocorrer. Além disto, o diâmetro molecular do adsorvato também pode interferir no processo de adsorção. Materiais com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em expandir-se para o interior do sólido e conseqüentemente maior será a adsorção (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984; SALAME; BANDOSZ, [S.d]).

Outro fator primordial é a solubilidade do soluto que pode impedir a atração para a superfície do adsorvente (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).



O fator pH é um dos fatores de suma importância no controle da adsorção de compostos orgânicos, pois auxilia na determinação das interações eletrostáticas, além de afetar na carga superficial do adsorvente e no grau de ionização de diferentes compostos (QADA et al., 2006; BAGREEV et al., 2000).

Mudanças bruscas no pH podem afetar significativamente o processo por meio da dissociação dos grupos funcionais presentes nos sítios ativos no adsorvente (MALL et al., 2006).

De acordo com Foust (1982) e Ruthven (1984), baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos, enquanto altos valores favorecem a adsorção de bases orgânicas. Entretanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada material adsorvente utilizado.

Além da solubilidade e do pH, a temperatura afeta a extensão da adsorção, que geralmente é um processo exotérmico, onde elevadas temperaturas podem diminuir a quantidade de soluto adsorvido. Temperaturas altas aumentam a energia vibracional da molécula adsorvida, possibilitando sua dessorção da superfície do material (SCHIMMEL et al., 2010; DOGAN et al., 2006).

Entretanto, o aumento ou diminuição da temperatura pode influenciar positiva ou negativamente na capacidade de adsorção juntamente com as propriedades do material adsorvente utilizado.

Segundo Foust (1982) e Ruthven (1984), baixas temperaturas são favoráveis ao processo de adsorção, apesar de que a velocidade e a extensão da adsorção também podem ser afetadas por outros fatores externos.

A temperatura também pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção através dos dados de equilíbrio em diferentes temperaturas e conseqüentemente obter as propriedades termodinâmicas, energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) (SCHIMMEL et al., 2010; PONNUSAMI; SRIVASTAVA, 2009).

Alguns parâmetros operacionais devem ser considerados, iniciando pelo tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, além do tempo de contato e agitação do adsorvato com o adsorvente.

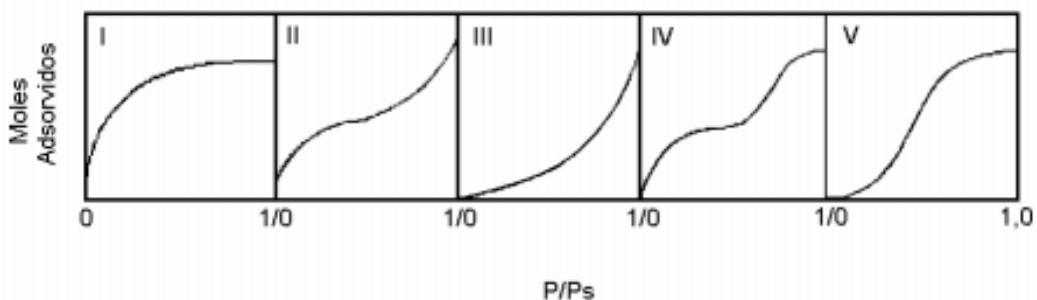
### 3.3.3 Análise textural de caracterização dos adsorventes - Isotermas produzidas por adsorção/dessorção de $N_2$

Para a classificação das isotermas produzidas pela análise de caracterização adsorção/dessorção de  $N_2$ , foram utilizados os conceitos propostos por Brunauer et al. (1938), mais comumente conhecidas por classificação BET, e as atualizações propostas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (THOMMES et al., 2015).

Geralmente, os dados de equilíbrio da adsorção são determinados e representados pelas isotermas. Dependendo do sólido adsorvente, há vários registros de isotermas para diversos tipos de adsorventes e adsorvatos na literatura.

Contudo, a maioria dessas isotermas resulta na adsorção física, que podem ser agrupadas em cinco classes classificadas segundo Brunauer et al. (1938). Na Figura 1 é apresentado um esboço destas classes de isotermas. Cada tipo de isoterma está relacionado a um tipo de poro envolvido.

**Figura 1 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938)**



Fonte: Gregg; Sing (1982)

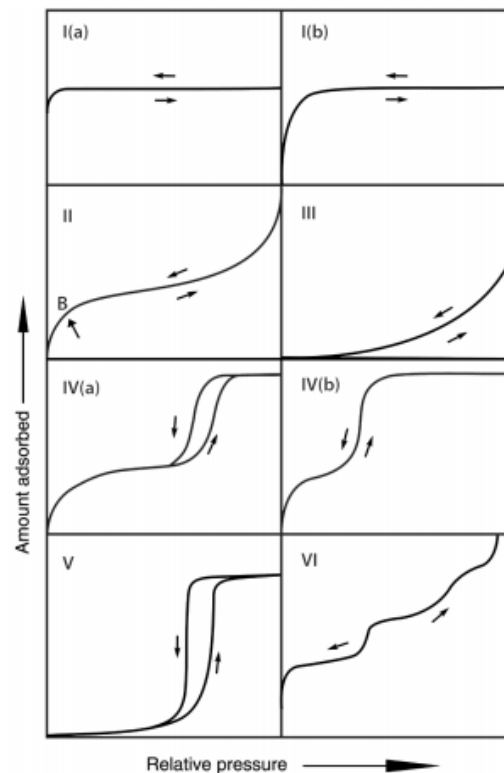
As isotermas do tipo I, II e IV são caracterizadas por sólidos microporosos (microporos < 2 nm), mesoporosos e com poros relativamente grandes, respectivamente. A isoterma tipo IV sugere formação de duas camadas na superfície do poro do adsorvato (mesoporos 2 a 50 nm e macroporos > 50 nm).

Ocasionalmente se os efeitos da atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V pode ser observada. As isotermas dos tipos II e III geralmente são observadas em adsorventes que apresentam faixa variável de tamanho dos poros. Em ambos existe uma progressão com o aumento das camadas podendo levar a adsorção de multicamadas (RUTHVEN, 1984).

Segundo Gregg e Sing (1982) as isotermas de adsorção eram agrupadas em cinco diferentes classes propostas por Brunauer et al. (1938), de acordo com as características de porosidade do adsorvente.

Entretanto, a classificação das isotermas foi atualizada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) que recomendou inserir a classe IV representando a adsorção em camadas, conforme apresentado na Figura 2 (THOMMES et al., 2015).

**Figura 2 - Classificação das isotermas segundo a IUPAC**



Fonte: Thommes et al. (2015)

A isoterma do tipo I engloba adsorventes microporosos que apresentam rapidez na adsorção com aumento da pressão. Esta classe representa a adsorção em monocamada e pode ser reversível.

Na última atualização da IUPAC foram acrescentadas as isotermas do tipo I(a), que possuem características microporosas, compreendidas por poros menores ou iguais a 1 nm, e as isotermas do tipo I(b) que possuem poros menores ou iguais a 2,5 nm (RUTHVEN, 1984; THOMMES et al., 2015).

A isoterma do tipo II é a forma normal obtida em adsorventes não-porosos ou meso/macroporosos e não apresenta restrição quando à adsorção em monocamada ou multicamadas.

O ponto B representado nesta isoterma indica que a superfície da monocamada está em processo de saturação, e a adsorção em multicamada está prestes a iniciar em grande parte dos casos (SING, 1985).

As isotermas do tipo III e V são raras, mas existem em alguns sistemas e ocorrem quando a interação entre adsorvente e adsorvato é fraca.

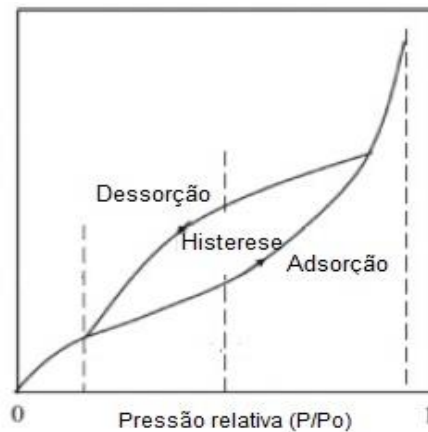
As isotermas do tipo IV caracterizam adsorventes mesoporosos, a adsorção ocorre em camadas e o formato da inclinação da curva indica homogeneidade de distribuição dos poros em superfície homogênea não porosa ou mesoporosa (RUTHVEN, 1984). Cada degrau da isoterma representa a saturação de uma monocamada adsorvida (RUTHVEN, 1984; SING, 1985).

A configuração IV(a) apresenta histerese, que é potencialmente dependente de características como temperatura e sistema de adsorção, já a configuração IV(b), que tem como característica principal a reversibilidade (RUTHVEN, 1984; THOMMES et al., 2015).

Segundo Gregg e Sing (1982), a histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção de  $N_2$ , e que pode ser associada ao fenômeno de condensação capilar de maior ocorrência nos mesoporos. Além disso, a histerese associa-se também a adsorção em multicamadas. A ocorrência de histerese é função do formato do poro e do menisco do líquido.

Na Figura 3 é representada a histerese durante o processo de adsorção.

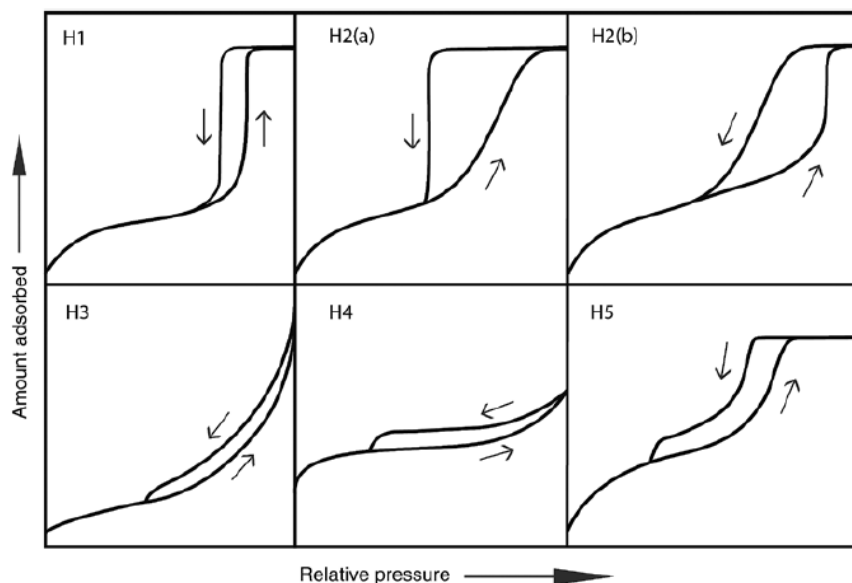
**Figura 3 - Representação do fenômeno de histerese**



Gregg e Sing (1982) identificam a ocorrência de histereses nas isotermas dos tipos IV e V. Entretanto, a IUPAC passou a recomendar uma classificação para as histereses divididas em seis tipos: H1, H2(a), H2(b), H3, H4 e H5, apresentados na Figura 4 (THOMMES et al., 2015).

As histereses do tipo H1 são representadas por mesoporos distribuídos uniformemente; as de tipo H2(a) estão associadas a poros mais complexos e com maior probabilidade de bloqueio de poros; do tipo H3 estão relacionadas à ocorrência de agregados não rígidos aos mesoporos e esta classe de histerese comumente é associada a isoterma do tipo II.

**Figura 4 - Classificação IUPAC para as histereses de adsorção**



Fonte: Thommes et al. (2015)

As histereses do tipo H4 são semelhantes as do tipo H3, porém são normalmente mais associadas às isotermas dos tipos I e II. As histereses do tipo H5 ocorrem com menor frequência, pois caracterizam distintos formatos estruturais dos poros, apresentando mesoporos com aberturas e parcialmente bloqueados (THOMMES et al., 2015).

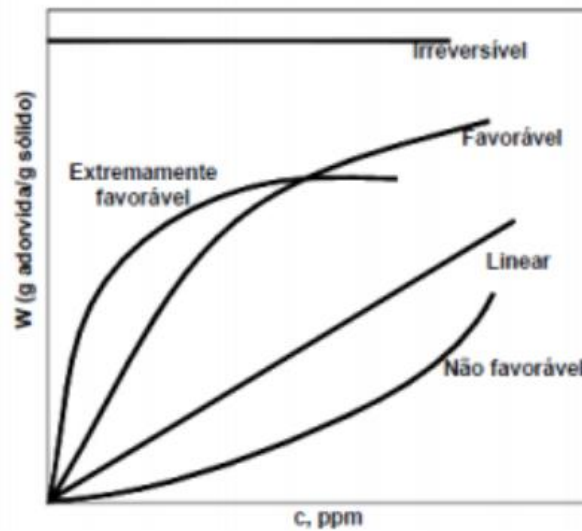
#### 3.3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são equações que relacionam a quantidade adsorvida  $q_e$  e a concentração na fase fluida,  $C_{eq}$ , descrevendo a interação entre o adsorvente e o adsorvato a uma dada temperatura (MAGRIOTIS et al., 2014; MCKAY, 1996; RADECKI, 1999).

A forma da isoterma de equilíbrio depende da natureza do adsorvente e do adsorvato. As isotermas podem ter diferentes formas, como mostrado na Figura 5. Além disto, a forma da isoterma indica como ocorre o processo de adsorção efetivamente, ao mesmo tempo que apresenta estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente é capaz de adsorver.

De maneira geral, a divisão engloba isotermas favoráveis ou desfavoráveis, sendo que a isoterma favorável resulta na forma convexa com aumento na concentração de equilíbrio para um adsorvato. As isotermas com curvatura ascendente (forma côncava) são referidas como desfavoráveis. Por fim, as isotermas podem ser ainda lineares, no qual há aumento linear da concentração de equilíbrio para um adsorvato (DEVAULT, 1943; VILAR, 2006; RADECKI, 1999).

Figura 5 - Isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Vilar (2006) e Radecki (1999)

Considerando as influências no processo de adsorção, é possível avaliar a capacidade da adsorção através da quantidade de material adsorvido relacionada à massa de adsorvente em um volume conhecido, em função da concentração do adsorvato em equilíbrio na solução. Esta expressão é designada isoterma de adsorção, uma vez que a partir dela demonstra-se a relação de equilíbrio existente entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes, em condição constante de temperatura e pH (COONEY, 1998).

O equilíbrio da adsorção ( $q_e$ ) é calculado pela Equação 1.

$$q_e = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (1)$$

Em que:

$q_e$  = Quantidade de adsorvato por unidade de massa ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_0$  = Concentração inicial do adsorvato na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C$  = Concentração final do adsorvato ou concentração de equilíbrio na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ );

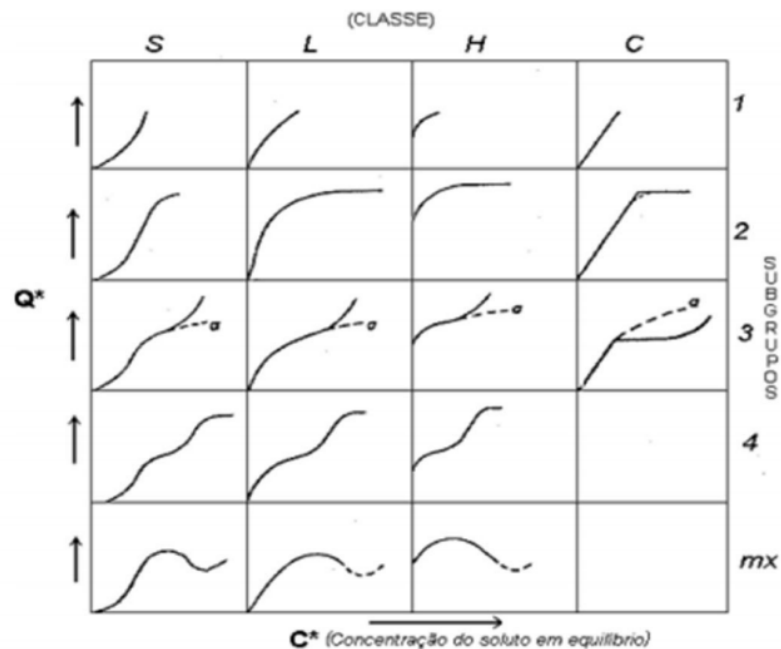
$V$  = Volume adicionado no frasco (L);

$m$  = Massa do material adsorvente (mg).

De acordo com Gregg e Sing (1982) e Ruthven (1984) as isotermas de adsorção podem ser agrupadas em diferentes classes, segundo relações com as características de porosidade de cada material adsorvente.

Por sua vez, Giles et al. (1960) classificaram as isotermas de adsorção em quatro diferentes classes, conforme apresentado na Figura 6: classe “S” (*Spherical*), “L” (*Langmuir*), “H” (*High affinity*) e “C” (*Constant partition*), que posteriormente foram divididas em quatro subgrupos, de acordo com seu comportamento em diferentes concentrações de adsorvato.

Figura 6 - Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: Giles et al. (1960)

As isotermas do tipo “S” apresentam curvatura convexa à abcissa, estabelecendo que a adsorção é reduzida no processo inicial e o aumento é de forma gradual e proporcional ao número de moléculas adsorvidas. Além disso, estas isotermas indicam baixa afinidade entre adsorvente e adsorvato, caracterizando um tipo de adsorção chamada de cooperativa.

As isotermas do tipo “L” são representadas por isotermas côncavas ao eixo x e não lineares. Neste tipo há afinidade entre o adsorvente e adsorvato, ademais, há



formação de monocamadas, sendo comumente associada a reações de quimissorção.

Por sua vez, as isotermas do tipo “H” apontam a existência de forte interação entre adsorvente e adsorvato, uma vez que os sítios ativos preenchem-se rapidamente e então, o equilíbrio é alcançado em um curto espaço de tempo.

As isotermas do tipo “C” indicam presença de microporos e afinidade constante entre adsorvente e adsorvato (GILES et al., 1960).

As isotermas são descritas por diversos modelos, no entanto, os modelos comumente utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção sólido-líquido são os formulados por Langmuir e Freundlich (LANGMUIR, 1918; ASKU, 2001).

#### 3.3.4.1 Isotermas de Langmuir

De acordo com Alleoni et al. (1998) e Radecki (1999), a hipótese dita por Langmuir propõe que a adsorção ocorra em sítios uniformes com recobrimento em camada monomolecular. Além disso, o potencial de adsorção apresenta-se constantemente ao longo de toda superfície e a afinidade iônica independe da quantidade de material adsorvido.

A capacidade de adsorção em monocamada é definida pela Equação 2 (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que:

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

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

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

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

A isoterma de Langmuir também pode ser expressa em termos de um fator de separação adimensional constante, mais comumente conhecido por parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , definido na Equação 3. O valor do parâmetro  $R_L$  apresentado no Quadro 2 define o tipo de comportamento do equilíbrio de adsorção (CIOLA, 1981).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{ref}} \quad (3)$$

Em que:

$C_{ref}$  = Qualquer concentração de equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

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

**Quadro 2 - Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio,  $R_L$**

<b>RL</b>	<b>Tipo de isoterma</b>
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Irreversível

Fonte: Adaptado de HALL et al. (1966)

### 3.3.4.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, bem como para adsorção em multicamada. A equação de Freundlich é dada pela Equação 4 (AKSU, 2001; FREUNDLICH, 1907):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Em que:

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

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

$n$  = Constante de Freundlich, adimensional;

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

O fator  $1/n$  significa heterogeneidade, podendo variar entre 0 e 1, sendo que quanto mais próximo de 0, mais heterogêneo (MCKAY, 1996; AKSU, 2001).

Quando  $1/n < 1$  significa que a isoterma é favorável à remoção do adsorvato inicialmente em solução e geralmente é mais adequada para adsorção de líquidos (McCABE et al., 1993).

### 3.3.5 Cinética da adsorção

De acordo com Schimmel et al. (2010), o objetivo da cinética de adsorção é expressar a velocidade na qual o adsorvato é adsorvido pelo material sólido poroso, uma vez que a cinética é influenciada pelas características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução.

Alguns fatores podem influenciar na velocidade de adsorção, dentre eles, temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido/líquido, tamanho de partículas, pH da solução, massa molar do adsorbato e estrutura dos poros (SCHIMMEL et al., 2010).

Na literatura existem vários modelos cinéticos para verificar o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorvativo específico. Dentre os modelos cinéticos, os mais usuais e que serão estudados neste trabalho são de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

### 3.3.5.1 Cinética de Pseudo-Primeira ordem

A equação cinética de Lagergren, mais conhecida como pseudo-primeira ordem, é comumente usada para adsorção de adsorvatos em soluções aquosas (HO, 2004; HO; MCKAY, 1998).

Dentre os modelos mais utilizados destacam-se os que consideram que a cinética de adsorção é fundamentalmente controlada pela difusão externa, como o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898).

A velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente expressa como mostrado na Equação 5 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ads} \cdot (q_e - q_t) \quad (5)$$

Considerando-se que, no tempo inicial, a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido, aplicam-se as condições de contorno  $t = 0$  e  $q_t = 0$ . A Equação 6 é obtida por meio da integração da Equação 5 (HO, 2004).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_{1,ads}t}) \quad (6)$$

Em que:

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

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

$t$  = Tempo do experimento (min);

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

A equação de Lagergren pode não ajustar-se adequadamente para alguns casos específicos de tempo de contato, pois é aplicável geralmente para estágios iniciais do processo adsorptivo (HO; MCKAY, 1999a).

### 3.3.5.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

A cinética de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção no equilíbrio, e neste modelo assume-se que a quimiossorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção (HO; MCKAY, 1999).

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (7)$$

Em que:

$k_2$  = Constante de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ );

$q_2$  = Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

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

Considerando-se que, no tempo inicial, a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido, aplicam-se  $t = 0$  e  $q_t = 0$ . Seguida pela integração da Equação 7, é possível obter a Equação 8.

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_2^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_2 \cdot t} \quad (8)$$

Os valores de  $k_2$  e  $q_2$  podem ser obtidos através do gráfico de  $(t/qt)$  versus  $t$ . A velocidade de adsorção inicial ( $h$ ) pode ser calculada por meio da Equação 9.

$$h = k_2 \cdot q_2^2 \quad (9)$$

### 3.3.6 Aspectos termodinâmicos na adsorção

Segundo Marin et al. (2015) o fator temperatura é um dos parâmetros de primordial importância e influência nas relações de equilíbrio da adsorção, pois pode afetar a agitação das moléculas, causando interferência nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente.

O estudo termodinâmico fundamenta-se na determinação de três parâmetros utilizados para expressar as características do processo de adsorção, sendo: variação de entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ).

De acordo com Nascimento et al. (2014), o cálculo destes parâmetros termodinâmicos de adsorção permite determinar a forma de ocorrência da adsorção, ou seja, se o processo ocorre de forma espontânea, exotérmica ou endotérmica. Além disto, esta determinação indica se o adsorvente possui afinidade com o adsorvato, estabelece informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e permite classificar o processo de adsorção como físico ou químico.

A variação da energia livre de Gibbs padrão da adsorção ( $\Delta G^\circ$ ) pode ser relacionada com a constante de adsorção de Langmuir pela Equação 10. Este parâmetro também é relacionado com  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  a temperatura constante e pode ser determinado pela Equação 11.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (10)$$

Em que:

$\Delta G^\circ$  = Variação de energia livre de Gibbs padrão da adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

T = Temperatura da solução (K);

$K_L$  = Constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção (constante de Langmuir).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Em que:

$\Delta G^\circ$  = Variação de energia livre ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

$\Delta H^\circ$  = Variação de entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

$\Delta S^\circ$  = Variação de entropia ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos no gráfico de  $\ln(K_d)$  versus  $1/T$ , e, desta forma, pode-se determinar os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  por meio da combinação das Equações 10 e 11 (Equação 12).

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

Em que:

R = Constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

T = Temperatura absoluta (K).

O processo de adsorção pode ser termodinamicamente favorável ou não, dependendo do sinal da variação da energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ). Se  $\Delta G^\circ < 0$  o processo de adsorção é favorável e espontâneo, enquanto se o  $\Delta G^\circ > 0$  caracteriza processo não favorável e não espontâneo.

Os sinais e a magnitude da variação da energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ), dependem de outros parâmetros termodinâmicos como a variação da entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação da entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) como reportado por Doke; Khan (2012).

- Se o processo de adsorção é exotérmico ( $\Delta H^\circ$  é negativo), ocorre aumento na desordem na interface sólido-líquido ( $\Delta S^\circ$  é positivo), o processo é espontâneo ( $\Delta G^\circ$  é negativo).
- Se o processo de adsorção é exotérmico ( $\Delta H^\circ$  é negativo), ocorre com diminuição da desordem na interface sólido-líquido ( $\Delta S^\circ$  é negativo), o processo é espontâneo ( $\Delta G^\circ$  é negativo), fornecendo  $\Delta H^\circ > T\Delta S^\circ$ .
- Se o processo de adsorção é endotérmico ( $\Delta H^\circ$  é positivo), ocorre com aumento na desordem na interface sólido-líquido ( $\Delta S^\circ$  é positivo), o processo é espontâneo ( $\Delta G^\circ$  é negativo), fornecendo  $\Delta H^\circ < T\Delta S^\circ$ .
- Se o processo de adsorção é endotérmico ( $\Delta H^\circ$  é positivo), ocorre com diminuição na desordem na interface sólido-líquido ( $\Delta S^\circ$  é negativo), o processo é espontâneo ( $\Delta G^\circ$  é negativo).

### 3.4 ADSORVENTES

Uns dos principais métodos físico-químicos de remoção de contaminantes de efluentes utilizam-se adsorventes. Para que o processo de adsorção seja eficaz, é necessário utilizar um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e regeneração, bem como avaliar a quantidade de adsorvente a ser utilizada e seu custo econômico (MCKAY, 1996).

O carvão ativado é um dos principais adsorventes utilizados para tratamento de efluentes, uma vez que, em função das características da estrutura de poros e área superficial elevada, permite eficiente remoção de corantes (SAGGIORO et al., 2015).

Entretanto, em razão do elevado custo do carvão ativado, estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de produzir adsorventes alternativos com elevada capacidade de adsorção e substituir o uso do carvão ativado comercial.



### 3.5 ADSORVENTE ALTERNATIVO DE LODO DE ESGOTO

#### 3.5.1 Definição e composição do lodo de esgoto

O lodo de esgoto refere-se ao produto final gerado, após o tratamento dos resíduos líquidos urbanos (sanitários, comerciais e industriais) conduzidos à ETE pela rede coletora de esgotos. As características do lodo produzido são distintas em razão da existência de vários sistemas de tratamento.

Smith et al. (2009) corroboraram esta afirmação acrescentando ainda que a composição química do lodo de esgoto pode variar em função de fatores como do local de origem (residências, indústrias), época do ano, tipo de esgoto tratado e dos sistemas de tratamentos empregados.

O lodo de esgoto formado em uma ETE apresenta composição variável e, portanto pode conter número indeterminado de componentes orgânicos, inorgânicos e substâncias tóxicas. De acordo com Smith et al. (2009), o lodo é constituído principalmente de proteínas, óleos, ureia, celulose, sílica, nitrogênio, ácido fosfórico, óxidos (ferro, cálcio, magnésio e potássio) e alumina. Entretanto, estão presentes também uma variedade de minerais e metais pesados em altas proporções.

No Quadro 3 são apresentados estudos corroborando a utilização de lodos de esgoto, sanitário e industrial, como adsorventes para remoção de corantes.

**Quadro 3 - Estudos com lodo de diferentes origens como adsorvente alternativo para remoção de corantes**

Autores	Adsorvente	Adsorvato	Concentração do Adsorvato	% de Remoção	Cinética	Isoterma
Silva et al. (2016)	Lodo de esgoto proveniente de lavanderia Industrial	Corante reativo Azul Brilhante Remazol R (RBBR)	1000 mg L <sup>-1</sup>	até 84	Pseudo-segunda ordem	Freundlich
Madero et al. (2016)	Lodo proveniente de Estação de Tratamento de Esgoto	Laranja básico 14; Preto ácido 1; Azul ácido 22 ; Vermelho ácido 101; Marrom básico 1; Vermelho Congo; Violeta básica 3; Azul ácido 74; Azul de metileno; Preto ácido 2; Azul básico 12; e Vermelho básico 2		88 a 93	Pseudo-segunda ordem	Langmuir e Freundlich
Sonai et al. (2016)	Lodo de esgoto proveniente de indústria têxtil	Corante Reativo Vermelho 2	500 mg L <sup>-1</sup>	até 98	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
Mahjoub; Brahim (2015)	Lodo bruto utilizado proveniente de indústria têxtil	Corante Vermelho do Congo	100 mg L <sup>-1</sup>	até 98	Pseudo-segunda ordem	Redlich-Peterson e Langmuir
Rassol; Lee (2015)	Lodo proveniente de digestão anaeróbia de uma Estação de Tratamento de Águas residuais	Corante Vermelho do Congo	1000 mg L <sup>-1</sup>	92	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
Dave; Kaur; Khosla (2011)	Lodo proveniente de ETE	Corante Vermelho 12 básico	250 mg L <sup>-1</sup>	90 a 92	Pseudo-primeira ordem	Langmuir e Freundlich
Geethakarthy; Phanikumar (2011)	Carvão ativado desenvolvido a partir de lodo do tratamento preliminar de Estação de Tratamento de Efluentes de curtume	Corante Reativo Vermelho 31 e Corante Reativo Vermelho 2	10 a 60 mg L <sup>-1</sup>	65 e 78	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
Vasques et al. (2011)	Lodo ativado residual de uma indústria de tratamento de efluentes têxteis	Corante reativo Vermelho C. I. RR2 e corante Reativo Vermelho C. I RR141	300 mg L <sup>-1</sup>	76 a 99	Pseudo-segunda ordem	Langmuir

### 3.5.2 Classificação do lodo

O lodo proveniente de sistemas de tratamento, apesar de ter consistência semi-sólida, é considerado como um resíduo sólido, de acordo com as definições da NBR 10004 (BRASIL, 2004). De acordo com a NBR 10004, os resíduos sólidos podem ser classificados como:

#### Resíduos Perigosos (Classe I):

Estes resíduos apresentam periculosidade e em alguns casos podem provocar mortalidade, incidência de doenças e riscos ao ambiente em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

#### Resíduos Não Perigosos (Classe II):

Estes resíduos são classificados em não inertes e inertes, sendo:

- Não Inertes (Classe II A):

Resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem apresentar as propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

- Inertes (Classe II B):

Resíduos que, não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, ao serem submetidos aos testes de solubilização e amostragem representativa de acordo com a NBR 10007 (BRASIL, 2004a).

O lodo proveniente de estação de tratamento de esgotos sanitários pode ser classificado como resíduo perigoso – Classe I, pois tem elementos potencialmente

perigosos, envolvendo riscos biológicos e os metais pesados presentes em sua composição podem apresentar riscos toxicológicos (ANDREOLI et al., 2001).

### 3.5.3 Tratamento do lodo da ETE

O efluente líquido gerado nas residências, comércios e indústrias é tratado em estações de tratamento de esgotos (ETEs) antes de serem lançados nos corpos receptores de água, formados pelos conjuntos das águas de superfície ou de subsolo, respeitando os limites estabelecidos pela legislação.

No tratamento destes efluentes são seguidas uma etapa, sendo tratamento primário, secundário e terciário ou avançado (Quadro 4).

**Quadro 4 - Classificação convencional para tratamento de efluentes**

Etapas do tratamento de efluentes	
Tratamento primário	Peneiramento
	Sedimentação
	Flotação
	Floculação
	Coagulação
	Equalização
	Neutralização
Tratamento secundário	Lodo ativado
	Lagoas de aeração
	Lagoas de estabilização
	Tratamento anaeróbio
Tratamento terciário ou avançado	Adsorção
	Troca iônica
	Osmose reversa
	Cloração e ozonização

Fonte: Ramalho (1977)

O tratamento primário baseia-se em processos físico-químicos, e nesta etapa geralmente são aplicados compostos químicos para tornar os tratamentos físicos mais eficientes. Os processos de floculação e coagulação são tratamentos realizados para agregar partículas finas em água e torná-las flocos maiores que são facilmente separados da água pela decantação/sedimentação.

O tratamento secundário compreende o tratamento biológico e tratamento terciário tem o objetivo de eliminar os poluentes que não tenham sido completamente removidos no tratamento biológico (RAMALHO, 1977).

Segundo Aksu; Akin (2010) e Smith et al. (2009), dois tipos de lodo são produzidos, o primário e o secundário. O lodo primário, conhecido também por físico-químico, é constituído por material coletado do tanque de tratamento primário de efluentes. O lodo secundário, ou também lodo biológico, constitui-se de material gerado no tratamento secundário de efluentes.

Menendez et al. (2005) apresentam que a premissa do tratamento de esgotos sanitários é a estabilização biológica, realizada pelo tratamento secundário, que envolve parcialmente a transformação da matéria orgânica em um gás e na produção de um resíduo estabilizado com auxílio de microrganismos na ausência (anaeróbia) ou presença de oxigênio (aeróbia) no lodo.

No processo aeróbio, a digestão envolve a estabilização biológica de biossólidos em uma lagoa aberta, parcialmente aberta ou fechada, utilizando bactérias aeróbias e com isso reduz a incidência de patógenos e odores (ANDREOLI, 2001a).

Segundo Andreoli (2001a), o tratamento dos esgotos coletados é predominantemente realizado em estações de tratamento compostas por reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALFs) no Estado do Paraná, cuja tecnologia foi implantada no Estado pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR). Os RALFs tiveram evidência a partir do momento que a preocupação com o consumo elevado de energia e a valorização da ocupação do solo foram questões preocupantes da população, colocando em destaque o tratamento anaeróbio.

As tecnologias que necessitavam de consumo elevado de energia para seu funcionamento, principalmente as unidades com a aeração artificial, foram sendo substituídas por tratamentos anaeróbios, sem necessidade de empregar energia externa. Entretanto, uma limitação deste processo é a necessidade de implantação de unidade de complementar ou pós-tratamento (ANDREOLI, 2001a).

### 3.5.4 Coleta e Disposição final do lodo da ETE

Atualmente as principais alternativas para disposição final do lodo são acondicionamento em aterro sanitário, tratamento térmico por incineração, uso ou reciclagem agrícola e lançamento em rios e locais impróprios.

De acordo com Leblanc et al. (2008), a principal forma de disposição do lodo de esgoto nos países desenvolvidos é no solo, incluindo uso na agricultura, paisagísticas e recuperação de áreas degradadas.

Aproximadamente 50,3% da população têm acesso à coleta de esgotos no Brasil, ou seja, mais de 100 milhões de brasileiros não tem acesso a este serviço. Além de que, mais de 3,5 milhões de brasileiros, nas 100 maiores cidades do país, despejam esgotos irregularmente, mesmo tendo infra-estrutura de rede coletora disponível. Em relação ao tratamento de esgotos, este percentual é de 42,67% no país, com média de 50,26% para as 100 maiores cidades brasileiras. Porém apenas 10 destas com índice de tratamento superior a 80% de seus esgotos (SNIS, 2015; CENSO ESCOLAR, 2014).

No Brasil, segundo pesquisa da Abrelpe (2016), o montante de resíduos sólidos urbanos (RSU) coletado em 2016 foi de 71,3 milhões de toneladas, o que registrou um índice de cobertura de coleta de 91% para o país. Estes dados apontaram um pequeno avanço comparado ao ano anterior, mas ainda evidencia que 7 milhões de toneladas de resíduos não foram coletados e, conseqüentemente, tiveram destino impróprio.

Entretanto, os métodos de disposição final dos RSU coletados demonstraram piora comparado ao índice do ano anterior, de 58,7%, para 58,4% ou 41,7 milhões de toneladas enviadas para aterros sanitários.

Ou seja, o caminho da disposição inadequada continuou sendo trilhado por mais de 3 mil municípios brasileiros. Estes enviaram mais de 29 milhões de toneladas de resíduos, correspondentes a 41,6% do coletado em 2016, para lançamento em locais impróprios, lixões ou aterros controlados, que não possuem o conjunto de sistemas necessários para preservação do meio ambiente contra danos e degradações (ABRELPE, 2016).

Outro problema de grande importância é a diminuição do tempo de vida útil dos aterros. Em um estudo divulgado pela Abrelpe (2016), a geração total de

resíduos sólidos urbanos no Brasil sofreu queda de 2% ao comparar com o ano de 2015 e chegou a 214.405 t/dia de RSU gerados no país. Dentro deste valor está incluso o lodo de esgoto que é gerado em quantidades cada vez maiores.

Outros aspectos desvantajosos que são contrários à utilização desta alternativa de disposição são: poluição visual, aumento da concentração de metais pesados nos solos, necessidade de grandes áreas para tratamento e elevados custos em razão das rígidas leis ambientais (MONSALVO, 2011).

Durante o processo de operação o aterro deve ter um programa constante de monitoramento ambiental, que deve prosseguir após o encerramento do aterro. Após o encerramento da operação, a área pode ser utilizada para parques e áreas de lazer, dentre outros fins (FERREIRA et al., 1999).

Em função dos problemas existentes no aterramento do lodo, surge a oportunidade de reduzir esta forma de disposição, visto que o lodo é um resíduo que pode ser utilizado para outros fins.

A técnica da incineração é um método de tratamento e disposição final para resíduos que não possam mais ser reutilizados ou dispostos de maneira segura em aterros sanitários.

Esta alternativa de disposição utiliza a decomposição térmica via oxidação, com o intuito de tornar o resíduo menos volumoso, produzindo cinzas ou pó que correspondem a 10% em massa do resíduo inicial, com a destruição térmica dos elementos tóxicos ou ainda eliminá-lo (FERREIRA et al., 1999; VESILIND; RAMSEY, 1996).

Entretanto, é uma técnica que exige elevado custo por tonelada tratada e engloba problemas secundários de poluição atmosférica, restando ainda a disposição final das cinzas. Além disto, o processo de incineração requer cuidados operacionais e sua utilização apresenta-se mais adequada à grandes centros ou em casos nos quais a qualidade do lodo impede sua reciclagem agrícola, geralmente relacionado ao seu conteúdo de metais pesados (FERREIRA et al., 1999).

Portanto, regiões onde há grande geração de lodo, pouco espaço em área disponível aliada a necessidade de controle de odores, faz do processo de incineração uma opção atrativa para disposição do lodo de esgoto (WERTHER; OGADA, 1999).

O lodo de esgoto quando destinado ao uso agrícola é conhecido como bioestabilizado, visto que resulta de processos biológicos de tratamento e tem agregado um valor de uso produtivo.

No entanto, de acordo com Pathak et al. (2009), um fator que restringe a utilização do lodo como fertilizante é a presença de metais pesados. A aplicação constante de lodos contaminados pode levar a liberação dos metais pesados no solo devido à decomposição da matéria orgânica do lodo, podendo ocasionar entrada de metais pesados na cadeia alimentar, causando distúrbios e até mesmo doenças nos seres vivos.

A utilização do lodo na agricultura apresenta vantagens como baixo custo e positivo impacto ambiental quando realizada de acordo com critérios seguros. Levando em consideração questões ambientais, esta utilização é a alternativa mais correta a ser seguida, pois promove retorno dos nutrientes ao solo (FERREIRA et al., 1999). Porém, a contaminação das águas superficiais subterrâneas é uma preocupação que deve ser levada em consideração.

Sendo assim, o lodo tratado e monitorado continuamente para atendimento das normas vigentes é de extremo interesse para uso agrícola, pois possui propriedades que o indicam para uso como fertilizantes, reduzindo, conseqüentemente, a dependência em relação aos fertilizantes convencionais.

### 3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os corantes, em específico o *Reactive Red 120* (Vermelho Reativo 120) estudado neste trabalho, apesar de não apresentar alto índice de toxicidade, sua presença juntamente com outros compostos, pode acarretar na formação de substâncias tóxicas e ainda mais poluidoras, causando prejuízos irreparáveis ao ambiente.

Desta maneira, visa-se a realização de um tratamento para que esse efluente possa ser despejado nos corpos hídricos e retornar ao ambiente com a menor carga poluidora, além de contemplar os parâmetros assegurados pela legislação.

Atualmente, há vários processos para remoção de contaminantes, como os corantes, de efluentes têxteis, especificamente. Entretanto, esses processos de



tratamento, muitas vezes, envolvem requerimento por grandes áreas para construção, manutenção constante, custos relativamente altos, onerando o processo, dentre outros fatores.

O processo de adsorção utilizando carvão ativado comercial, na maioria dos casos, têm apresentado eficiência e desempenho satisfatório. Por outro lado, a utilização deste adsorvente é restrita, devido ao elevado custo de aquisição dos adsorventes e a necessidade de manutenção e descarte final adequados destes resíduos.

Por esta razão, vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de reutilizar resíduos e/ou rejeitos agrícolas, domésticos e até mesmo industriais, para promover o reaproveitamento de materiais, obter adsorventes alternativos de menor custo e aumentar a vida útil dos aterros.

Todavia, a realização de tratamentos, térmico e químico, no material escolhido, no caso, lodo sanitário proveniente de ETE, promove aumento da área superficial e da quantidade adsorvida. Neste trabalho, a ativação térmica foi realizada em forno mufla e a funcionalização química foi realizada utilizando  $\text{HNO}_3$ .

Entretanto, para realização de estudos sobre adsorção vários fatores interferentes devem ser levados em consideração, como o pH da solução, temperatura, características físicas e superficiais do material adsorvente, que podem interferir significativamente no processo adsorptivo.

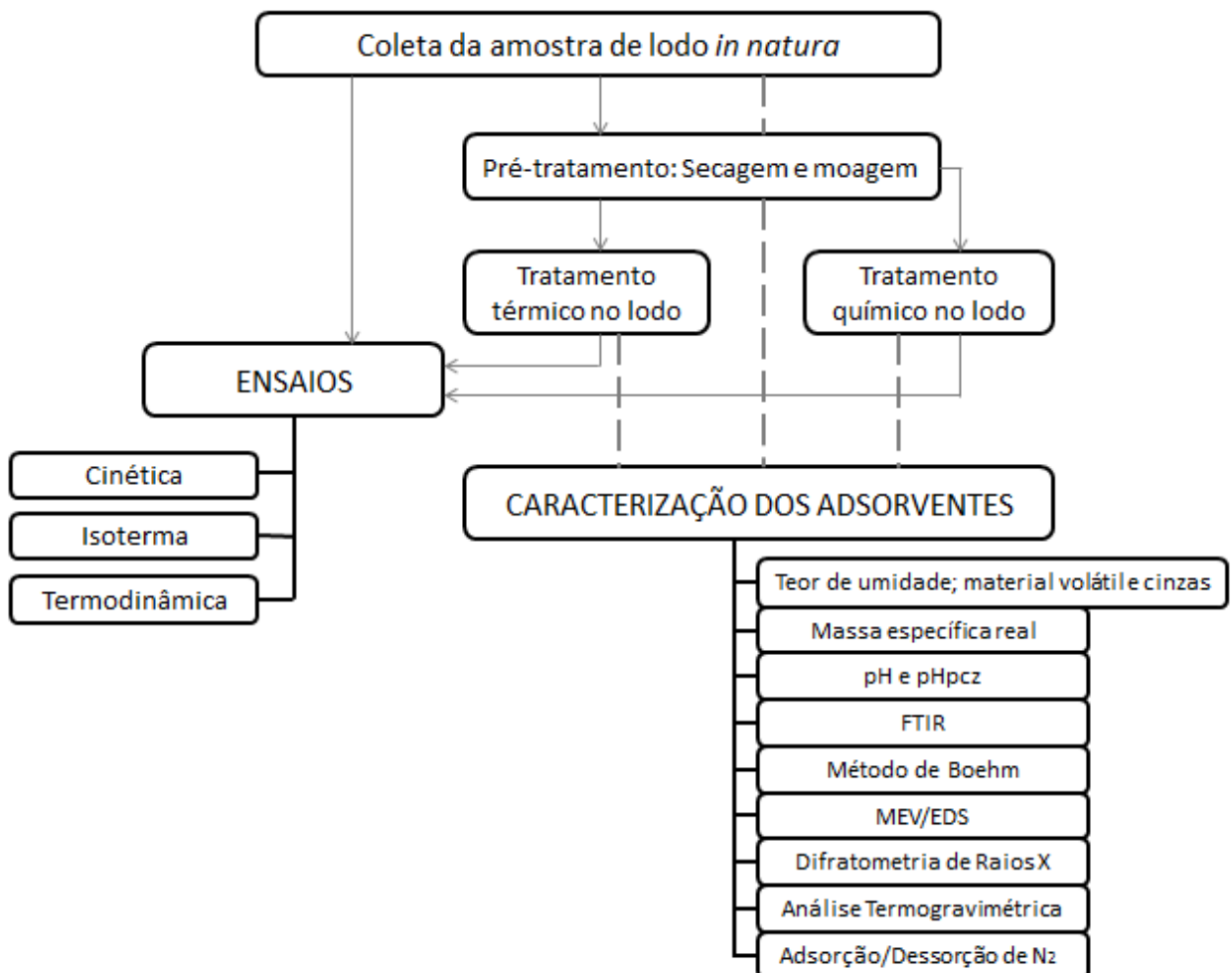
Do mesmo modo, salienta-se a importância da realização de análises de caracterização do adsorvente, estudos cinéticos, de equilíbrio (isotermas de adsorção) e termodinâmicos. Estes estudos irão denotar características e possibilitar conhecimento para verificação dos mecanismos ocasionados pelo processo de adsorção.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados nos procedimentos experimentais, bem como as metodologias empregadas para avaliar a eficiência dos adsorventes em estudo, lodo secundário de esgoto sanitário na remoção do corante Vermelho reativo 120 (*Reactive Red 120* – RR 120) em solução aquosa.

Na Figura 7 é apresentado um fluxograma dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho.

Figura 7 - Fluxograma das etapas experimentais deste trabalho



Fonte: Autoria própria (2018)

## 4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.1.1 Adsorventes

Neste trabalho foram utilizadas amostras de lodo provenientes de uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) localizada no município de Curitiba – Paraná. As amostras foram coletadas da unidade de tratamento reator UASB, antes do processo de secagem e calagem.

A nomenclatura adotada neste trabalho para os adsorventes é LI para lodo de esgoto *in natura*, LP para lodo de esgoto pirolisado e LF para lodo de esgoto pirolisado seguido de funcionalização química com HNO<sub>3</sub>.

### 4.1.2 Adsorvato

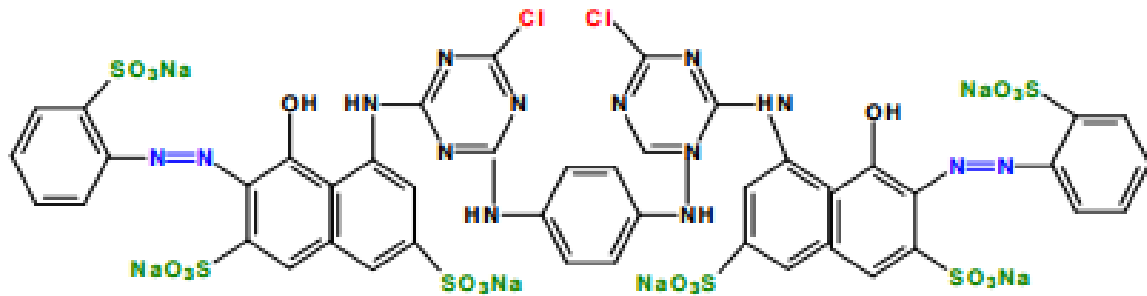
O corante utilizado neste trabalho foi o corante Vermelho reativo 120 (RR 120), diazo, comercializado e adquirido da empresa Sigma-Aldrich. As propriedades e características do corante estão apresentadas no Quadro 5 e a estrutura química é apresentada na Figura 8.

**Quadro 5 - Propriedades e características gerais do corante utilizado**

Corante	<i>Reactive Red 120</i> – Vermelho Reativo 120
Color Index	RR 120
Fórmula Química	C <sub>44</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>20</sub> S <sub>6</sub> Na <sub>6</sub>
Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	1469,98
Nº CAS de identificação (CAS <i>number</i> )	61951-82-4
Absorbância – λ máx. (nm)	535 nm
Referência do Produto	R0378
Marca	Sigma
Classe Química	Reativo
Cromóforo	Azo (-N=N-)

Fonte: Adaptado de Vasques (2008) e Sigma-Aldrich [S.d.]

Figura 8 - Estrutura química do corante Vermelho reativo 120

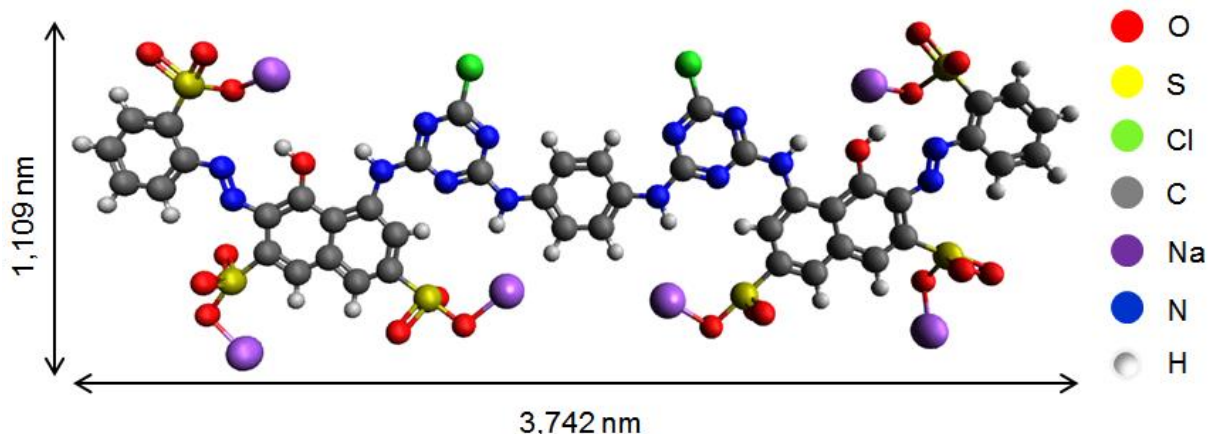


Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich [S.d]

Para obter o comprimento longitudinal da molécula e sua disposição eletrônica, foi utilizado o *software* Avogadro (versão 1.2.0), (durante o período da licença gratuita) para confecção do desenho da estrutura tridimensional e do tamanho da molécula do corante RR 120 (Figura 9).

A molécula do corante RR 120 possui comprimento igual a 3,742 nm e largura de 1,109 nm, conforme observado na Figura 9. Estes valores indicam que os poros que possuem 22,91 nm, 25,91 nm e 17,40 nm de diâmetro (Tabela 11) do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado, respectivamente, podem acomodar a molécula do corante.

Figura 9 - Estrutura molecular e o tamanho do corante RR 120



As soluções de corante foram utilizadas sem qualquer processamento ou tratamento prévio, ou seja, o corante foi utilizado conforme recebido da empresa fornecedora.

Primeiramente, uma solução padrão concentrada ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi preparada a partir de quantidades estabelecidas de corante e água deionizada (0,025 g do RR 120 diluído em 1 L de água deionizada). Com a diluição da solução padrão foram preparadas as soluções utilizadas nos ensaios de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 22 e  $25 \text{ mg L}^{-1}$ .

O pH das soluções utilizadas nos testes adsorptivos foi ajustado aos valores desejados com adição de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M com auxílio de um pHmetro Even, modelo PHS-3E, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

#### 4.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Antes do início do preparo dos adsorventes foi realizada etapa de pré-tratamento das amostras de lodo de esgoto. Inicialmente as amostras de lodo *in natura* foram secas em estufa Medclave, a temperatura de  $105 (5) ^\circ\text{C}$ , durante período de 24 h.

Após a secagem, as amostras do lodo foram trituradas em moinho de panelas marca Dialmática, modelo HSM100, para homogeneização das dimensões e posteriormente, foram peneiradas em agitador de peneiras Bertel, utilizando frações de 0,6 mm a 0,075 mm.

A etapa de pré-tratamento (secagem e moagem) foi realizada apenas com o lodo *in natura*, e então a partir desse lodo *in natura* seco e triturado que foram preparados os demais adsorventes, lodo pirolisado e o lodo funcionalizado. Estes adsorventes também foram peneirados em agitador de peneiras Bertel, para averiguar a fração das peneiras a serem selecionadas para as análises posteriores.

#### 4.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Este ensaio foi realizado de acordo com procedimentos descritos na norma NBR NM 248 (2003). Determinada quantidade de massa (g) de cada material

adsorvente, previamente seca e macerada foi acondicionada na peneira superior do conjunto de peneiras Bertel, em ordem crescente de abertura da malha, acoplado a um peneirador eletrogravimétrico Contence, sob agitação a 100 rpm durante 6 minutos.

Após o término da agitação, as peneiras foram retiradas e determinadas as massas dos materiais retidas em cada peneira em balança analítica Shimadzu, modelo AUY220.

O critério de escolha da granulometria foi o da maior quantidade de material retido sobre uma das peneiras pela análise granulométrica. Esta granulometria foi utilizada nas análises posteriores, bem como, nos ensaios adsorptivos.

#### 4.4 PREPARO DOS ADSORVENTES

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

O tratamento térmico foi conduzido por pirólise a 500 °C de acordo com metodologia adaptada de Vasques et al. (2008) e o tratamento químico foi realizado de acordo com metodologia adaptada de Sonai et al. (2016) com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

##### 4.4.1 Tratamento físico-químico (térmico)

Para realização do tratamento térmico, 100 g das amostras de lodo *in natura* foram acondicionadas em cada cápsula de porcelana e calcinadas na mufla Zezimaq a temperatura de 200 °C durante uma hora.

Após este período, a temperatura foi aumentada para 500 °C e as cápsulas foram mantidas por mais uma hora na mufla.

#### 4.4.2 Tratamento químico

O tratamento por funcionalização química foi realizada com solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) nas amostras do lodo previamente pirolisado no tratamento térmico. O tratamento químico teve como finalidade a modificação da superfície do adsorvente para promover aumento da sua capacidade de adsorção (SONAI et al., 2016).

Nesta etapa 1,0 g do material pirolisado foi colocado em contato com 50 mL de  $\text{HNO}_3$  0,1 M, em erlenmeyer de 125 mL. O sistema foi mantido em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, a 25 °C sob agitação de 115 rpm durante 3 h.

O material sobrenadante obtido foi filtrado em papel filtro qualitativo de faixa azul (12,5 cm de diâmetro) e o material sólido retido nos erlenmeyers foi lavado com aproximadamente 30 mL de água deionizada e em seguida, foi seco em estufa a 105 °C até obtenção de massa constante.

Os adsorventes obtidos após estes procedimentos foram pesados em balança analítica Shimadzu, modelo AUY220, e acondicionados em dessecador para posterior utilização.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ADSORVENTE

As caracterizações físico-químicas dos materiais adsorventes foram realizadas com o objetivo de correlacioná-los posteriormente com suas capacidades adsorptivas para o corante em estudo.

Os parâmetros determinados para as amostras dos adsorventes lodo de esgoto *in natura*, pirolisado e funcionalizado por tratamento químico foram granulometria, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, massa específica real, pH, pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Método de Boehm, morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Sistema de Energia Dispersiva (EDS); Difractometria de Raios X; Análise Termogravimétrica e análise textural por adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ .

No Quadro 6 são apresentados os parâmetros, unidades, equipamentos e referências para realização das análises de caracterização do lodo de esgoto *in natura*, pirolisado e funcionalizado com HNO<sub>3</sub>.

**Quadro 6 - Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados nas análises de caracterização**

Parâmetro	Unidade	Equipamento	Referência
Granulometria	mm	Moinho de painelas Dialmática, HSM100; Peneiras Bertel	NBR NM 248 (2003)
Teor de Umidade	%	Estufa Medclave; balança analítica Shimadzu, AUY220	ASTM D 2867 (2004)
Teor de material volátil	%	Balança analítica Shimadzu, AUY220; Mufla Zezimaq	ASTM D 5832-98 (2003)
Teor de cinzas	%	Mufla Zezimaq; balança analítica Shimadzu, AUY220	ASTM D 2866-94 (1998)
Massa específica real	g cm <sup>-3</sup>	Multipicnômetro de Hélio Quantachrome, MVP-D160-E	ASTM D 6226 (2005)
pH	-	pHmetro Even, PHS-3E	ASTM D 3838-80 (1999)
pH <sub>pcz</sub>	-	Incubadora Shaker SL222, Solab; pHmetro Even, PHS-3E	Adaptado de Babic et al. (1999)
Grupos funcionais por FTIR	cm <sup>-1</sup>	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Varian; 640-IR	Silverstein et al. (2005)
Grupos funcionais ácidos e básicos	mEq g <sup>-1</sup>	Incubadora Shaker SL222, Solab; balança analítica Shimadzu, AUY220	Boehm (2002)
Imagens de Superfície	Ampliações 60x a 10.00kx	Metalizador Quorum, Q150RES; Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss, EVO/MAI 15	Dedavid et al. (2007)
Compostos e ligações químicas por Difractometria de Raios X (DRX)	Intensidade/ 2θ	Difratômetro de raios X (Shimadzu Co., modelo XRD-7000	-
Variação de massa em função da temperatura por meio da Análise Termogravimétrica	%	Sistema de Análises Térmicas (BP Engenharia, modelo RB-3000)	-
Área específica e volume de poros por BET	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> . cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Analizador de Estrutura ASAP 2020	Brunauer et al. (1938)

Fonte: Autoria própria (2018)

#### 4.5.1 Teor de umidade, material volátil e teor de cinzas

A determinação do teor de umidade dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com a norma ASTM D 2867 (2004) – secagem em estufa.



Foram pesadas massas de 1,0 a 2,0 g de cada material adsorvente, após passagem pela peneira com malha de abertura de 48 mesh ou 0,3 mm (segundo ABNT/ASTM) e de 5,0 a 10,0 g para os demais materiais que não passaram por essa peneira.

Portanto, 2,0 g de cada material foram acondicionados em cápsulas de porcelana previamente taradas em balança analítica Shimadzu, modelo AUY220, e anotadas as massas das cápsulas, das amostras e dos conjuntos. Posteriormente, as cápsulas com as amostras foram levadas à estufa a 150 (5) °C por 3 h e ao término deste tempo, foram colocadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente para em seguida, serem pesadas na balança analítica.

O teor de umidade foi calculado de acordo com a Equação 13.

$$TU (\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (13)$$

Em que:

TU = Teor de umidade (%);

B = Massa do recipiente (g);

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

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

A determinação do teor de material volátil dos adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com a norma ASTM D 5832-98 (2003).

Inicialmente foi determinado o teor de umidade com as cápsulas de porcelana pesadas na balança analítica Shimadzu, modelo AUY220, previamente calcinadas na mufla Zezimaq, modelo 2000.G a temperatura de 950 °C durante 30 minutos e resfriadas em dessecador com sílica gel.

Em seguida, as massas das cápsulas foram determinadas e inseridos aproximadamente 1,0 g do material adsorvente em cada cápsula. Os conjuntos massa do material + cápsula foi mantido na mufla a 950 (25) °C por 7 minutos (10 s).

Após este período, as cápsulas foram retiradas da mufla e resfriadas no dessecador para posterior determinação das massas.

O teor de material volátil foi determinado de acordo com as Equações 14 e 15.

Cálculo da porcentagem de perda de peso:

$$\text{Perda de peso (\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (14)$$

Em que:

B = Massa do recipiente (g);

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

D = Massa do recipiente com amostra sem materiais voláteis (g).

Cálculo do teor de material volátil:

$$\text{MV (\%)} = E - F \quad (15)$$

Em que:

MV = Material volátil contido na amostra (%);

E = Perda de peso (%), definida na Equação 14;

F = Umidade (%), definida pela Equação 13.

A determinação do teor de cinzas dos materiais adsorventes também foi realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 2866-94 (1998).

Inicialmente, três cápsulas de porcelana foram colocadas na mufla a 650 (20) °C durante uma hora. Após este período, as cápsulas foram mantidas no dessecador para resfriamento até a temperatura ambiente, e em seguida, foram pesadas em balança analítica Shimadzu, modelo AUY220.

Simultaneamente, aproximadamente 3,0 g de cada material adsorvente foram secos em estufa a 150 (5) °C durante 3 h, e em seguida, transferidos para o dessecador.

Após o resfriamento das amostras, aproximadamente 1,0 g de cada material previamente seco na estufa foram pesados nas cápsulas. Estas cápsulas foram levadas novamente para mufla a 650 (25) °C durante 8 h para carbonização das amostras. Ao fim deste tempo, as cápsulas foram mantidas no dessecador até resfriamento para posterior determinação das massas.

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação 16.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa de sólidos restantes}}{\text{massa inicial da amostra}} \times 100 \quad (16)$$

#### 4.5.2 Massa específica real

Para determinar a massa específica dos materiais adsorventes foi utilizado o equipamento Multipicnômetro de Hélio (Quantachrome, modelo MVP-D160-E), com base nos procedimentos descritos na norma ASTM D 6226-2005.

O picnômetro de deslocamento de gás hélio tem capacidade de medir o volume de objetos sólidos com formatos irregulares ou em pó, por meio da diferença de pressão que o gás exerce no interior de uma câmara em função do parcial preenchimento com relação a uma referência maciça.

No equipamento foi utilizado gás hélio analítico a 20 psi, 22 °C com leitura máxima de pressão de 20 psi e diâmetro máximo da célula de 50 mm.

As amostras do lodo *in natura*, lodo pirolisado e lodo funcionalizado com HNO<sub>3</sub> foram mantidas na estufa a 105 °C durante 24 h, e posteriormente transferidas para o dessecador para resfriamento até realização dos ensaios.

Massas de 1,81 g do lodo *in natura*, 1,96 g do lodo pirolisado e 1,54 g do lodo funcionalizado com HNO<sub>3</sub> foram pesadas, individualmente, na câmara de menor volume, conhecida como microcâmara. A massa específica real dos adsorventes foi calculada de acordo com a Equação 17 com três repetições para cada amostra, utilizando os valores de calibrações referentes à câmara utilizada no procedimento experimental.

$$\rho = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}} = \frac{m_{amostra}}{V_{cel} - V_{ref} \cdot \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad (17)$$

Em que:

$\rho$  = massa específica (g cm<sup>-3</sup>);

$m_{amostra}$  = Massa da amostra (g);

$V_{amostra}$  = Volume da amostra (g);

$V_{cel}$  = Volume da célula/câmara do equipamento (cm<sup>3</sup>);

$V_{ref}$  = Volume de referência da expansão do gás (cm<sup>3</sup>);

$P_1$  = Pressão inicial (kPa);

$P_2$  = Pressão final (kPa).

#### 4.5.3 Determinação do pH

A determinação do pH dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da UTFPR, câmpus Curitiba, sede Ecoville, de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 3838-80 (1999).

O pHmetro de marca EVEN, modelo PHS-3E foi inicialmente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

Em seguida, 10,0 g de cada material foram colocados, individualmente, em contato com 100 mL de água deionizada. As referidas soluções foram aquecidas a aproximadamente 90 °C e agitadas em agitador magnético por 15 minutos. A solução foi filtrada em papel filtro qualitativo de faixa azul (12,5 cm de diâmetro) e após resfriamento, foi determinado o pH.

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

O ponto de carga zero é o valor de pH no qual as cargas da superfície do lodo de esgoto são nulas após período de agitação (ALDEGS et al., 2008). Com a determinação do ponto de carga zero é possível indicar alguns dados sobre as interações entre o adsorvente e a espécie química presente no processo (CARPINÉ, 2011). O método utilizado para determinação do ponto de carga zero é o experimento dos 11 pontos adaptado de Babic et al. (1999).

Este experimento foi realizado em triplicata no Laboratório de Saneamento (LabSan) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Primeiramente, amostras dos adsorventes (0,1 g) foram adicionadas em erlenmeyers, contendo 50 mL de solução 0,1 M NaCl, e mantidas sob agitação na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, a 150 rpm e 25 °C por 24 h. O pH foi variado em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, utilizando soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L<sup>-1</sup> para os ajustes necessários.

Após este período de agitação, as soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul (12,5 cm de diâmetro) e em seguida foi determinado novamente o pH em pHmetro Even, modelo PHS-3E. Foi preparado um gráfico do pH final *versus* pH inicial utilizando como ferramenta o *software* Origin® 8.5.1 (durante o período da licença gratuita). No gráfico foi observada a faixa constante do pH e o ponto de carga zero foi encontrado a partir da média desses pontos pertencentes a esta faixa.

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

A análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) possibilitou conhecer os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorventes. Neste ensaio, amostras dos adsorventes foram colocadas em estufa a 100 °C

durante 3 h para remoção da umidade. Após resfriamento das amostras, foi adicionado brometo de potássio (KBr) para confecção de pastilhas que foram posteriormente colocadas no espectrofotômetro para análise.

Os espectros foram obtidos na região de comprimento de onda de transmitância variando de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  em no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Varian, modelo 640-IR.

Esta análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville, com auxílio da Técnica de Laboratório MSc. Rúbia Camila Ronqui Bottini.

#### 4.5.6 Grupos funcionais - Método de Boehm

Os grupos funcionais na superfície dos materiais adsorventes podem ter propriedades ácidas ou básicas. Ambas coexistem usualmente, mas à medida que aumenta o caráter ácido, diminui a concentração de grupos básicos na superfície (BOEHM, 2002; SONAI et al., 2016).

De acordo com Boehm (2002), para a realização deste teste deve-se considerar que:

- NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos;
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza somente grupos carboxílicos e lactônicos;
- $\text{NaHCO}_3$  neutraliza apenas grupos carboxílicos.

Para obter os grupos ácidos, 0,5 g de cada material adsorvente foram pesados em balança analítica digital Shimadzu, modelo AUY220, e colocados individualmente em erlenmeyers de 125 mL. Os ensaios foram realizados em duplicata no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Primeiramente, foram adicionados 50 mL de solução padronizada de NaOH (0,1 N) para cada amostra de uma duplicata. Em outra duplicata, foram adicionados 50 mL de solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 N). E por fim, foi analisada a terceira

duplicata adicionando 50 mL de solução padronizada de  $\text{NaHCO}_3$  (0,1 N). Em todos os ensaios realizados, foi descontado o volume do branco. Os erlenmeyres foram vedados e mantidos em agitação por 24 h na incubadora Shaker Solab, modelo SL222.

Após este período, as amostras foram filtradas em um béquer, utilizando papel filtro qualitativo de faixa azul (12,5 cm de diâmetro) e coletados 10 mL de cada amostra. Para cada alíquota de 10 mL de NaOH, foram adicionados 15 mL da solução de HCl (0,1 N) juntamente com o indicador fenolftaleína, e em seguida, tituladas com a solução de NaOH (0,1 N).

Para as alíquotas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , foram adicionados 15 mL de HCl e indicador fenolftaleína, e posteriormente, foram tituladas com a solução padrão de NaOH (0,1 N). Por fim, para as alíquotas de  $\text{NaHCO}_3$ , foram adicionados 20 mL de HCl e indicador fenolftaleína, e tituladas com solução padrão de NaOH (0,1 N).

Foram realizados testes em branco com os materiais adsorventes e os resultados dos procedimentos experimentais foram expressos em  $\text{mEq g}^{-1}$ , subtraindo os resultados obtidos dos brancos.

Para obtenção dos grupos carboxílicos, foi realizada titulação das alíquotas de  $\text{NaHCO}_3$ . Os grupos lactônicos foram determinados de acordo com a diferença quantitativa entre os grupos obtidos pela titulação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e do  $\text{NaHCO}_3$ . E os grupos fenólicos foram obtidos por meio da diferença entre os grupos encontrados na titulação do NaOH e do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Na Equação 18 apresenta-se o cálculo realizado para obtenção dos grupos fenólicos.

$$\text{mEq} = V_T \cdot N_b (V_{am} - V_b)/V_{al} \quad (18)$$

Em que:

$V_b$  e  $V_{am}$  = volume da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto nas titulações do volume do branco e do volume da amostra (mL);

$V_T$  = volume total da solução de HCl, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (mL);

$V_{al}$  = volume da alíquota do filtrado (mL);

$N_b$  = concentração da solução de NaOH ( $\text{mEq g L}^{-1}$ ).

Para obter os grupos básicos, foi realizado o mesmo procedimento previamente descrito, entretanto, as amostras dos materiais adsorventes foram mantidas em contato com a solução de HCl (0,1 N). Após o período de agitação e posterior filtração da solução sobrenadante, foram retiradas alíquotas de 10 mL e esta solução, juntamente com indicador fenolftaleína, foi titulada com solução padrão de NaOH (0,1 N). Na Equação 19 são apresentados os cálculos para obtenção dos grupos básicos.

$$\text{mEq} = V_T \cdot N_b (V_b - V_{am})/V_{al} \quad (19)$$

Em que:

$V_b$  e  $V_{am}$  = volume da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto nas titulações do volume do branco e do volume da amostra (mL);

$V_T$  = volume total da solução de HCl, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (mL);

$V_{al}$  = volume da alíquota do filtrado (mL);

$N_b$  = concentração da solução de NaOH ( $\text{mEq g L}^{-1}$ ).

#### 4.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura consistiu em obter fotomicrografias da estrutura física dos diferentes materiais adsorventes, em diversas lentes de amplitude, realizadas antes e após a adsorção. Além das fotomicrografias foi possível realizar a análise de EDS, identificando qualitativamente a composição química presente na superfície das amostras analisadas.

As amostras dos adsorventes foram fixadas em suportes metálicos com auxílio de adesivos de fita dupla face de carbono e em seguida, foram recobertas com camada de ouro, no metalizador Quorum, modelo Q150RES para evitar acúmulo de cargas negativas (DEDAVID et al., 2007) e possibilitar registro das imagens no microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/MAI 15.



Este ensaio foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Centro com auxílio do Tecnólogo em Automação Industrial Alexandre José Gonçalves.

#### 4.5.8 Difractometria de Raios X (DRX)

Os materiais adsorventes foram analisados em um difratômetro de Raios X Shimatzu Co., modelo XRD-7000, operando a 30 kV, 30 mA, a temperatura ambiente. Os parâmetros dos ensaios foram:  $2\theta$  variando de  $5^\circ$  a  $75^\circ$ , passo angular de  $0,02^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ (\text{min}^{-1})$ . A análise dos resultados foi realizada com auxílio do *software X'Pert Highscore Plus* (durante o período da licença gratuita).

Este ensaio também foi realizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Centro, com auxílio do Tecnólogo em Automação Industrial Alexandre José Gonçalves.

#### 4.5.9 Análise termogravimétrica (TG)

A Análise termogravimétrica (TG) analisa as mudanças de massa em relação à temperatura. As curvas foram obtidas em uma termobalança BP Engenharia, modelo RB-3000-20, com sensibilidade de 0,01 g, taxa de aquecimento de  $10,0^\circ\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  sob atmosfera de ar ambiente e cadinhos de níquel suspensos por haste de alumina.

Primeiramente foi realizada limpeza do equipamento para obtenção do branco e verificação da normalidade do equipamento procedendo à corrida prévia do padrão de oxalato de cálcio monohidratado. As análises com as amostras de lodo de esgoto *in natura*, pirolisado e funcionalizado quimicamente foram realizadas após serem verificadas as condições esperadas de operação da termobalança.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização do NPT (Núcleo de Pesquisa Tecnológica) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – câmpus Curitiba, sede Ecoville, com auxílio do MSc. Gustavo Macioski.

#### 4.5.10 Análise textural por Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

A maioria dos adsorventes é constituída por sólidos porosos, portanto, a área superficial e o conhecimento a respeito do volume dos poros torna-se parâmetro importante para caracterização e estudo dos materiais adsorventes pesquisados (SONAI, 2012).

Uma pequena amostra dos materiais adsorventes foram analisadas no Analisador de Estrutura ASAP 2000, a -296 °C com N<sub>2</sub> líquido no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM), com auxílio da MSc. Regiane Cristina Ferreira.

Este equipamento foi operado com uma programação que calcula a área superficial do material, volume de poros e tamanho médio dos poros, dentre outros parâmetros. Assim, foi possível calcular as propriedades texturais área específica ( $A_{BET}$ ) pelo método de BET descrito por Brunauer – Emmett – Teller (BRUNAUER et al., 1938), distribuição do volume de poros e diâmetro médio dos poros pelo método de Barrett – Joyner – Halenda (BJH) (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951), volume de microporos ( $V_{\alpha Total}$ ), volume total dos poros ( $V_{Total}$ ) pelo volume de N<sub>2</sub> adsorvido a pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,95 e a curva de distribuição do tamanho de poros pelo método da Teoria Funcional de Densidade (TFD) (BRUNAUER et al., 1938).

## 4.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste item são apresentados os procedimentos realizados para obtenção das curvas analíticas para o corante RR 120, além das metodologias dos ensaios adsorptivos para todos os adsorventes preparados.

#### 4.6.1 Curvas de varredura do corante RR 120 e curvas analíticas

A espectrometria de absorção molecular UV-Vis fundamenta-se na medida da absorbância de soluções aquosas inseridas em células ou compartimentos transparentes com caminho óptico (cm). Esta técnica é amplamente utilizada na determinação quantitativa de espécies orgânicas e inorgânicas (HOLLER et al., 2009).

Para determinação das concentrações do corante Vermelho Reativo 120 em solução aquosa foi utilizado o espectrofotômetro HACH UV-Vis, modelo DR 5000.

Primeiramente, para determinar a absorbância máxima, foi preparada uma solução aquosa de corante Vermelho reativo 120 com concentração de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  (0,025 g do corante diluídos em 1 L de água deionizada) para cada pH (3,5; 4,7; 7,5; 10,3 e 11,5), sempre realizando o ajuste do pH com soluções de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M.

A varredura do comprimento de onda do corante Vermelho reativo 120 ocorreu na faixa de comprimento de 190 a 1000 nm no espectrofotômetro UV-Vis, com o objetivo de identificar o comprimento de onda em que a solução apresenta maior absorção da radiação e a partir de então, foram determinados os valores das absorbâncias das diferentes diluições no comprimento de onda selecionado.

A partir desta solução foram preparadas soluções diluídas em diferentes concentrações do corante RR 120, variando em 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 22 e  $25 \text{ mg L}^{-1}$  para posterior realização das curvas analíticas e verificação das equações da reta a partir do gráfico concentração de corante *versus* absorbância de cada concentração.

As absorbâncias máximas dessas soluções foram analisadas separadamente. Em seguida, a construção das curvas analíticas foi realizada no comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) do corante nos diferentes pHs estudados, o que possibilitou determinar suas concentrações em solução após os experimentos de adsorção.

Portanto, para realização das curvas analíticas, foram preparadas 11 soluções diluídas a partir da solução inicial de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  com diferentes concentrações conforme anteriormente citadas, para todos os valores de pH individualmente.

Os valores de comprimento de onda do corante RR 120 *versus* a absorbância foram obtidos a partir do ajuste linear das curvas analíticas preparadas para os diferentes valores de pH estudados. Estes ajustes resultam em diferentes equações das retas e coeficientes de correlação ( $R^2$ ). Os resultados das representações gráficas, equações das retas e coeficientes de correlação para todos os valores pHs estudados estão apresentados na Figura 12 do Item 5.1.

Para o estudo das isotermas de adsorção e ensaios termodinâmicos, foram preparadas soluções diluídas a partir da solução inicial de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , em diferentes concentrações variando em 15, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH obtido no ensaio de desejabilidade para os adsorventes analisados. Posteriormente, foi realizada a curva analítica e verificação da equação da reta a partir do gráfico da concentração de corante *versus* absorbância.

A representação gráfica, equação da reta e coeficiente de correlação foram utilizados para a realização dos ensaios de isotermas e termodinâmicos e estão representados na Figura 13 do item 5.1.

Por meio das curvas analíticas, é possível determinar os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ). Para os cálculos do LOD e do LOQ, utilizam-se, respectivamente, as expressões apresentadas nas Equações 20 e 21.

$$\text{LOD} = 3,3 \cdot \frac{\text{DP}_{\text{bco}}}{b} \quad (20)$$

Em que:

LOD = Limite de detecção ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\text{DP}_{\text{bco}}$  = Desvio padrão do branco;

$b$  = Coeficiente angular da curva.

$$\text{LOQ} = 10 \cdot \frac{\text{DP}_{\text{bco}}}{b} \quad (21)$$

Em que:

LOQ = Limite de quantificação ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\text{DP}_{\text{bco}}$  = Desvio padrão do branco;

$b$  = Coeficiente angular da curva.

#### 4.6.2 Avaliação dos tratamentos através do Planejamento experimental

Foram realizados planejamentos fatoriais  $2^2$  com níveis (-1 e +1); pontos axiais (-1,414 e +1,414) e triplicata no ponto central (0), gerados pelo *software Statistica 10.0* (durante o período da licença gratuita), para otimizar os resultados e analisar a influência de variáveis no processo de adsorção.

Para isso, elaborou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) como planejamento dos experimentos, variando pH e temperatura para cada um dos adsorventes estudados, conforme Tabela 1.

**Tabela 1 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento**

Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Fator 1 – pH	3,5	4,7	7,5	10,3	11,5
Fator 2 – Temperatura (°C)	30	34,4	45	55,6	60

$\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,414$ ; N = número de variáveis independentes

Fonte: Autoria própria (2018)

Na Tabela 2 é apresentada a matriz do planejamento estatístico DCCR, contendo as duas variáveis investigadas e seus respectivos níveis dos fatores analisados, apresentando as variáveis codificadas e decodificadas.

A escolha pelo planejamento DCCR é justificada pela escolha em obter superfícies de respostas com termos quadráticos.

Essas condições de pH foram estipuladas englobando pH neutro, ácido e básico para verificar a influência e eficiência de remoção em todas as faixas de pH.

Os valores especificados da temperatura também foram escolhidos em função de envolver várias faixas de temperatura, em uma amplitude abrangente.

**Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental**

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	pH	Temperatura (°C)	pH	Temperatura (°C)
1	-1	-1	4,7	35
2	+1	-1	10,3	35
3	-1	+1	4,7	55
4	+1	+1	10,3	55
5	-1,414	0	3,5	45
6	+1,414	0	11,5	45
7	0	-1,414	7,5	30
8	0	+1,414	7,5	60
9	0	0	7,5	45
10	0	0	7,5	45
11	0	0	7,5	45

Fonte: Autoria própria (2018)

As variáveis respostas avaliadas foram remoção de corante para LI, LP e LF. Após a realização dos ensaios de todas as combinações de pH e temperatura, foi utilizado *software* estatístico *Statistica 10.0* (durante o período da licença gratuita) para a análise dos dados. Esta análise compreendeu a determinação dos efeitos das variáveis independentes, cálculo dos coeficientes de regressão e obtenção dos gráficos de curva de nível e superfície de resposta.

Posteriormente, o conjunto de dados analisados forneceu um valor de otimização da variável resposta, ou seja, um valor no qual o melhor par pH e temperatura apresenta maior remoção do corante. Além do par ótimo encontrado para ambos os fatores por meio da desejabilidade, foi obtido um modelo matemático, que foi validado experimentalmente com o par ótimo encontrado.

Com isso, a validação experimental dos modelos propostos para a remoção de corante com os três adsorventes, foi realizada em triplicata na condição ótima encontrada. Também foram calculadas as médias, desvios padrão e coeficientes de variação dos dados obtidos na validação do modelo.

Portanto, para remoção do corante RR 120 foi verificada a influência dos parâmetros pH e temperatura. Dessa forma, pôde-se determinar as condições adequadas para obtenção de maior eficiência do processo de remoção deste corante.

#### 4.6.3 Ensaio cinéticos de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada de acordo com os valores da temperatura e do pH determinados no planejamento estatístico para cada adsorvente. Massas de 200 mg de cada adsorvente foram adicionadas a erlenmeyers de 125 mL contendo 20 mL da solução do corante RR 120 na concentração de 25 mg L<sup>-1</sup>.

Posteriormente, foi feito ajuste para o pH desejado com solução de HCl 0,1 M e/ou NaOH 0,1 M, e os erlenmeyers foram tampados e mantidos sob agitação a 150 rpm na temperatura desejada durante 8 h em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, conforme apresentado na Figura 10.

**Figura 10 - Incubadora Shaker com os erlenmeyers para ensaios cinéticos**



Fonte: Autoria própria (2018)

Os ensaios foram realizados em triplicata com coleta das amostras nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 a 480 minutos.

As alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempos mencionados até que o equilíbrio fosse atingido, ou seja, até o momento em que a concentração do soluto, no caso o corante, em fase líquida manteve-se constante. Em seguida, as alíquotas retiradas foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul (12,5 cm de diâmetro).

As absorvâncias das soluções foram lidas no espectrofotômetro Hach UV-Vis no maior comprimento de onda do corante em cada valor de pH, para determinação da quantidade adsorvida do corante em função do tempo.

O pH das soluções do corante foram ajustados de acordo com o planejamento DCCR em: 3,5, 4,7, 7,5, 10,3 e 11,5. A quantidade de adsorvato retida na solução após a filtração foi determinada pela Equação 22.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{M} \quad (22)$$

Em que:

$q_t$  = quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_o$  e  $C_t$  = concentração do corante na fase líquida inicial e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V$  = volume da solução (L);

$M$  = massa (g) do adsorvente.

Os resultados experimentais da variação do  $q_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em função do tempo (min) foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem (Equação 6) e pseudo segunda-ordem (Equação 8) utilizando o *software* Origin® 8.5.1 (durante o período da licença gratuita) para auxiliar na identificação do mecanismo de controle do processo de adsorção.

A remoção do corante foi calculada pela Equação 23.

$$R_e(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \quad (23)$$



Em que:

$C_o$  = concentração inicial do adsorvato no tempo t ( $\text{mg L}^{-1}$ );

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

$R_e$  = eficiência de remoção (%).

#### 4.6.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas por meio de ensaios em batelada com diferentes concentrações de solução de corante (15, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000  $\text{mg L}^{-1}$ ), contendo 20 mL da solução de corante e 0,2 g de massa de adsorventes na condição do par ótimo encontrado (pH e temperatura) por meio da desejabilidade estatística para cada material adsorvente em estudo.

Os ensaios foram realizados em duplicata e as soluções do corante foram ajustadas ao pH e temperatura da melhor condição encontrados pelo ensaio de desejabilidade cinética.

Os erlenmeyers foram tampados e agitados na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, a 150 rpm, no período de tempo do equilíbrio da adsorção verificado por meio dos ensaios cinéticos, ou seja, 180 minutos.

Ao término deste período, as soluções sobrenadantes foram filtradas em papel filtro qualitativo de faixa azul (12,5 cm de diâmetro) e coletadas para posterior leitura da concentração final de corante. As leituras de absorbância foram realizadas no espectrofotômetro Hach UV-Vis no comprimento de onda relacionado ao pH do estudo em questão, encontrado por meio do ensaio de desejabilidade com os dados cinéticos.

Os dados experimentais da variação do  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em função do  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir (Equação 2) e Freundlich (Equação 4), utilizando o *software* Origin® 8.5.1 (durante o período da licença gratuita).

#### 4.6.5 Termodinâmica de adsorção

De acordo com os melhores resultados obtidos a partir do ensaio de desejabilidade, encontrando o par ótimo de pH e temperatura ideais para cada adsorvente, foram realizados ensaios para determinação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante com o melhor pH verificado para as temperaturas de 25, 45 e 55 °C, mantendo as mesmas concentrações de corante utilizadas nos ensaios das isotermas, 20 mL de solução de corante e 0,2 g de massa de adsorvente.

Desta forma, foram calculados os parâmetros termodinâmicos de energia de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ) (Equação 10), entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) (Equação 11) e entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) (Equação 12).

Os frascos de erlenmeyer contendo as amostras foram colocados na Incubadora Shaker Solab, modelo SL222, nas temperaturas estabelecidas, mantidos sob agitação constante de 150 rpm pelo período de 180 minutos, verificado como o tempo de equilíbrio.

Posteriormente as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo de faixa azul e o comprimento de onda foi lido diretamente no espectrofotômetro Hach UV-vis. Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos da quantidade do adsorvato por unidade de massa ( $q_e$ ) *versus* concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (C), e ajustados ao modelo das isotermas de Langmuir, utilizando as Equações 2 no *software* Origin® 8.5.1 (durante o período da licença gratuita).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados primeiramente os resultados e discussão dos procedimentos experimentais incluindo a varredura do corante nos diversos valores de pH e as curvas analíticas. Os resultados dos ensaios de caracterização do lodo *in natura*, lodo pirolisado e lodo funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  também serão apresentados e discutidos neste capítulo. Em seguida, tem-se a discussão dos ensaios cinéticos de adsorção ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

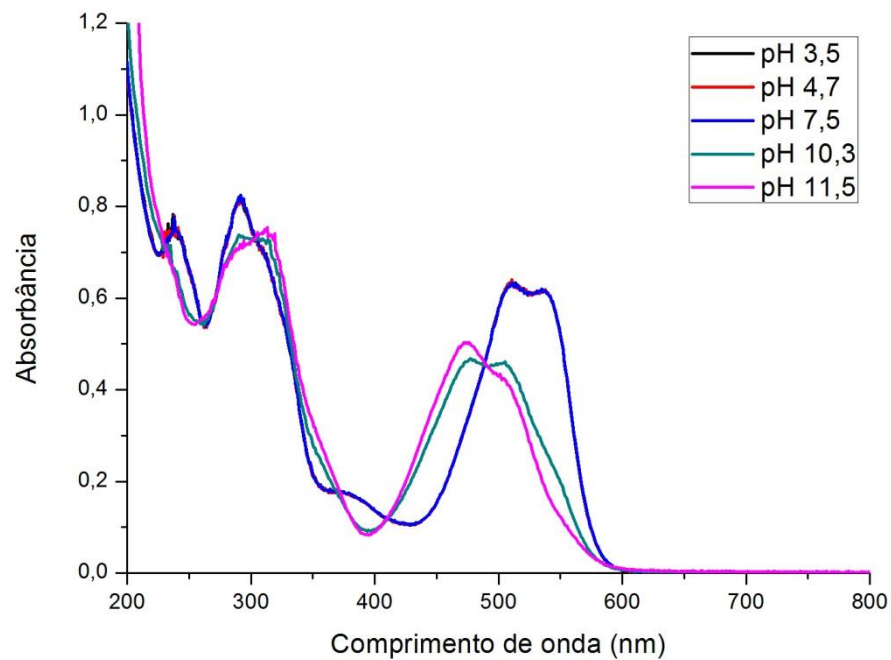
Posteriormente, as avaliações dos tratamentos através do planejamento experimental também serão discutidas. E por fim, os resultados dos ensaios isotérmicos ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e o estudo termodinâmico de adsorção serão abordados.

### 5.1 VARREDURA E CURVA ANALÍTICA DO ADSORVATO

Os valores obtidos para comprimento de onda de máxima absorvância do corante RR 120 (próximo de 1) quanto para o pico da curva foram de 511 nm para pH 3,5, 4,7 e 7,5; 476 nm para pH 11,5 e 477 nm para pH 10,3 (Figura 11). Seguindo a Lei de Lambert-Beer, gráficos da concentração conhecida da solução do corante *versus* absorvância medida no espectrofotômetro foram gerados, obtendo-se as absorvâncias máximas, equações das retas e os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ).

O mesmo valor de absorvância máxima e mesma característica do espectro de varredura foram verificadas em meio ácido e neutro.

**Figura 11 - Espectros de varredura das soluções do corante nos valores de pH estabelecidos no planejamento estatístico**



Nota: Os espectros obtidos nos valores de pH 3,5; 4,7 e 7,5 apresentaram mesma característica de varredura e se sobrepuseram  
 Fonte: Autoria própria (2018)

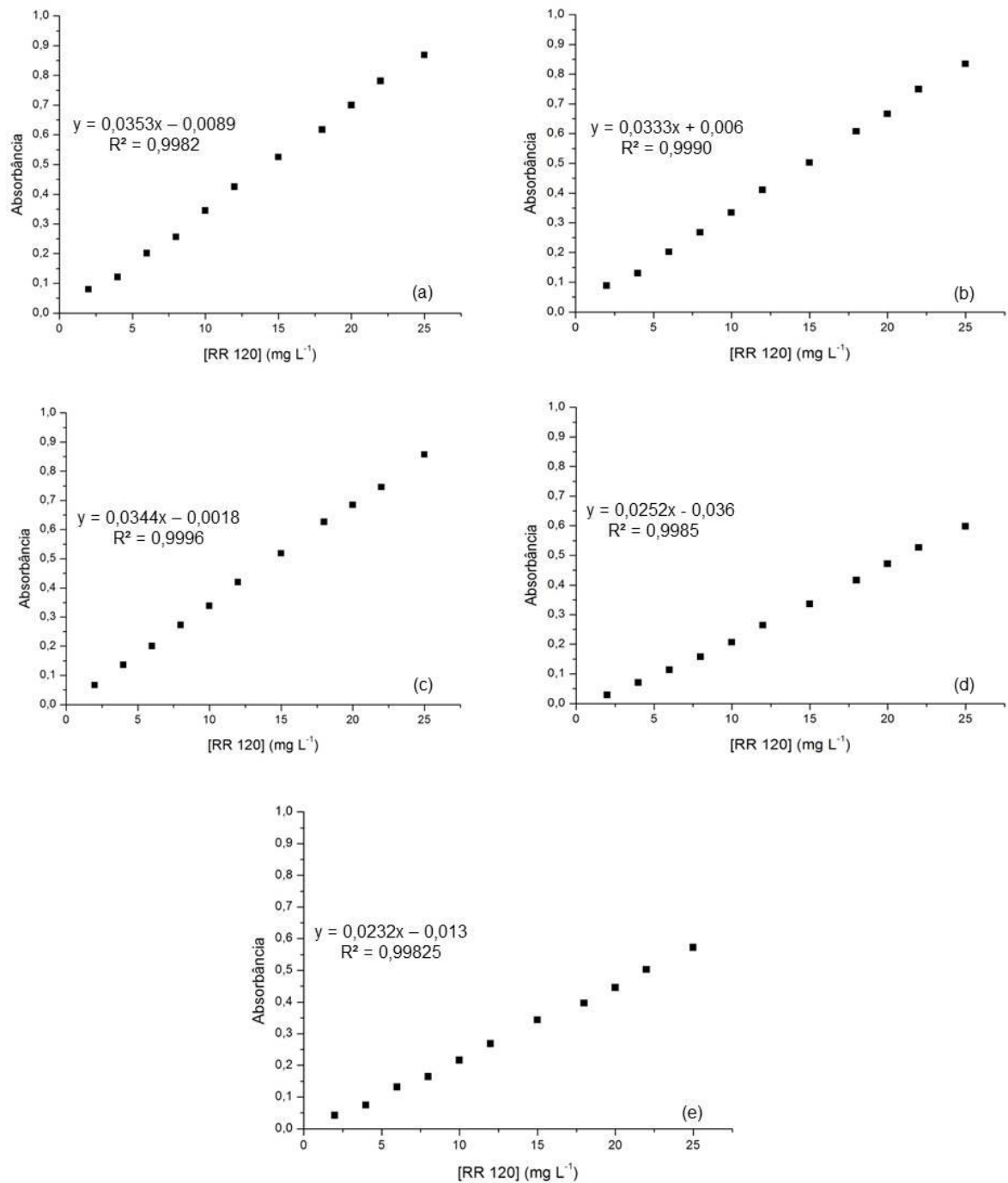
Os pontos componentes da curva analítica variaram de 2 a 25 mg L<sup>-1</sup>. As análises espectrofotométricas foram realizadas no comprimento de onda de solução máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) do corante verificados pela varredura apresentada anteriormente.

Na Figura 12 são apresentadas as curvas analíticas referentes às concentrações do corante Vermelho reativo 120 com as respectivas absorvâncias lidas no espectrofotômetro UV-Vis para os ensaios cinéticos.

Na Figura 13, por sua vez, são apresentadas as curvas analíticas referente às concentrações do corante RR 120 com as respectivas absorvâncias para os ensaios de equilíbrio (isotermas de adsorção) e termodinâmica, em pH 3,5 e pH 5,4. Para ambos os valores de pH, o comprimento de onda de máxima absorvância, de acordo com a Lei de Lambert-Beer foi de 511 nm.

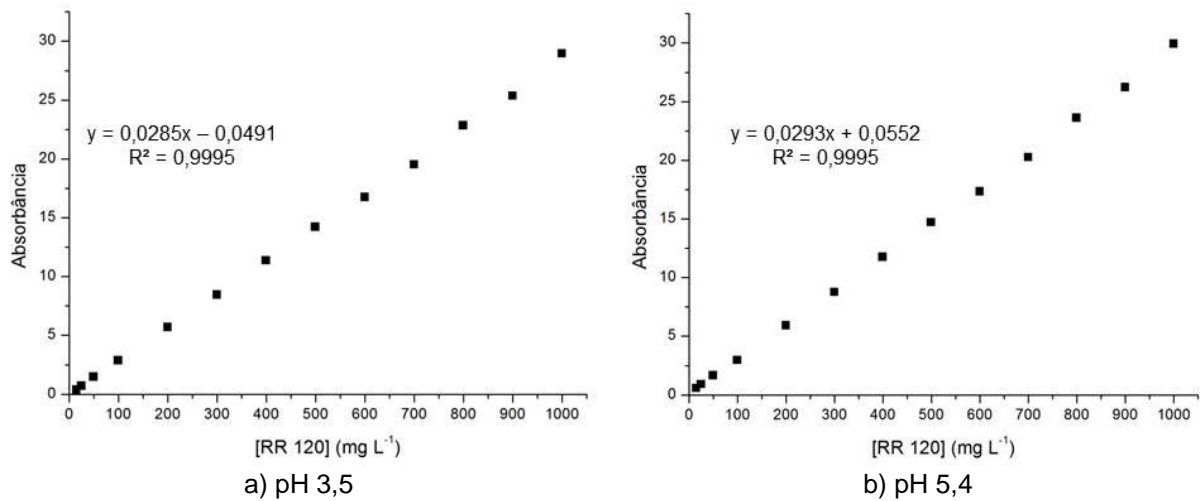
Tais valores de pHs foram encontrados nos ensaios de desejabilidade estatística com os dados cinéticos para os adsorventes, pH 3,5 para o in *natura* e pirolisado e pH 5,4 no caso do lodo funcionalizado.

**Figura 12 - Curvas analíticas para ensaios cinéticos da concentração do corante RR 120 em solução aquosa em pH: a) 3,5; b) 4,7; c) 7,5; d) 10,3 e e) 11,5**



Fonte: Autoria própria (2018)

**Figura 13 - Curvas analíticas para os ensaios de isotermas e termodinâmica de adsorção da concentração do corante RR 120 em solução aquosa em a) pH: 3,5 (lodo *in natura* e pirolisado) e b) pH 5,4 (lodo funcionalizado)**



Fonte: Autoria própria (2018)

Os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ), obtidos pelo ajuste linear da variação da concentração do corante RR 120 pela absorbância resultaram em 0,9982; 0,9990; 0,9996; 0,9985 e 0,9985 para os valores de pH 3,5; 4,7; 7,5; 10,3 e 11,5, respectivamente (Figura 12) e 0,9995 (Figura 13).

Estes valores são similares aos encontrados na literatura de 530 nm para o corante Vermelho reativo 120 (RR 120) utilizando ultrafiltração avançada de polietilenoimida (polímero intensamente catiônico que se liga a algumas proteínas) na faixa de pH de 5,0 a 9,0 (DASGUPTA et al., 2015). Prola et al. (2013) verificaram  $\lambda_{\text{máx}}$  de 534 nm para corante Vermelho reativo 120 utilizando *jatropha curcas* (espécie de planta da família *Euphorbiaceae* conhecida pelos nomes comuns de purgueira, pinhão-mansão, jatropa, mandubiguaçu, pinhão-de-purga e pinha-de-purga) como bioissorvente na remoção do corante em pH 2,0 e 7,0.

Outros autores também realizaram ensaios de varredura do corante Vermelho reativo 120 (RR 120) como Mubarak et al. (2016) que obtiveram  $\lambda_{\text{máx}}$  de 534 nm utilizando esferas de quitosana como adsorvente; Netpradit et al. (2004), Hossein; Behzad (2012) que verificaram  $\lambda_{\text{máx}}$  de 536 nm utilizando como adsorvente pedra pomes ou “púmice” na faixa de pH de 3,0 a 10 e de 3,0 a 9,0, respectivamente.

Segundo Prola et al. (2013), o corante Vermelho reativo 120 apresentou absorbância máxima de 534 nm quando em solução com pH 2,0.

Para a validação de metodologia analítica determinaram-se alguns parâmetros como limite de detecção (LOD), sensibilidade do método aplicado e limite de quantificação (LOQ), apresentados na Tabela 3

**Tabela 3 - Parâmetros para validação da metodologia analítica**

	pH das soluções	Limite de detecção (LOD) (mg L <sup>-1</sup> )	Sensibilidade do método (mg L <sup>-1</sup> )	Limite de quantificação (LOQ) (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Cinética	3,5	0,659	0,035	1,998	0,9982
	4,7	0,489	0,033	1,482	0,9990
	7,5	0,338	0,034	1,024	0,9996
	10,3	0,604	0,025	1,832	0,9985
	11,5	0,607	0,023	1,839	0,9983
Isoterma e termodinâmica	3,5	11,822	0,0285	35,8251	0,9995
	5,4	11,978	0,0293	36,2982	0,9995

Fonte: Autoria própria (2018) com base na Resolução nº 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros encontrados a partir da realização das curvas analíticas nos diferentes valores de pH de acordo com o planejamento estatístico DCCR, assim como para os valores de pH encontrados a partir do ensaio de desejabilidade cinética para dar sequência aos ensaios isotérmicos e termodinâmicos.

De acordo com a Resolução nº 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, define-se limite de detecção (LOD) como a menor quantidade de analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Ou seja, o limite de detecção é o valor da menor concentração de analito que pode ser detectada confiavelmente, mas não necessariamente quantificado na concentração em que um valor for medido.

O limite de quantificação (LOQ) por sua vez, é definido como a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão (ANVISA, 2003).

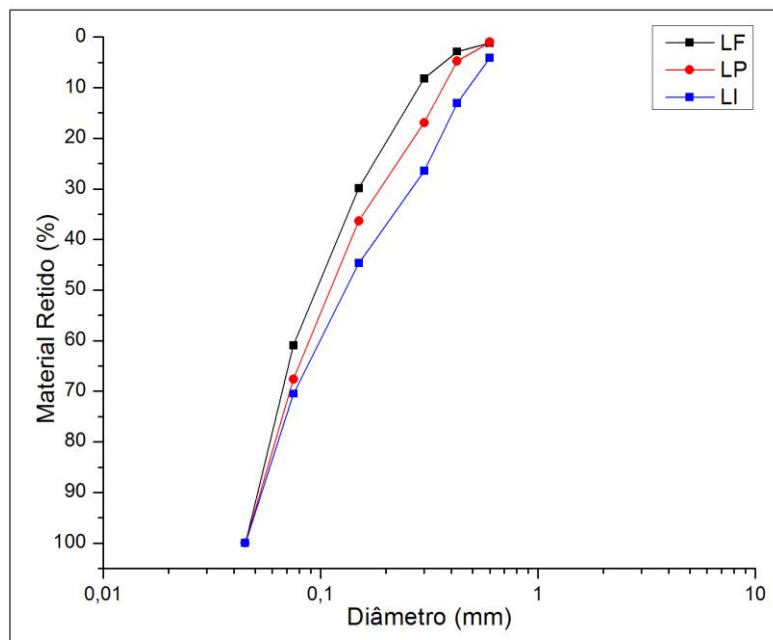
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

### 5.2.1 Análise Granulométrica

Neste trabalho foi realizada a caracterização granulométrica para determinação do tamanho das partículas dos materiais adsorventes com o objetivo de uniformizar e obter as dimensões desejadas, visto que o tamanho dos poros pode interferir no processo de adsorção. Com isso, a classificação granulométrica do lodo de esgoto *in natura*, pirolisado e funcionalizado foi realizada com peneiramento conforme descrito na norma NBR NM 248 (2003).

Na Figura 14 são apresentados os gráficos das porcentagens retidas/acumuladas (%) pela abertura da malha das peneiras (mm) para os materiais adsorventes.

**Figura 14 - Curva de distribuição granulométrica do adsorvente de lodo de esgoto (■) *in natura*; (●) pirolisado e (■) pirolisado seguido de funcionalização com  $\text{HNO}_3$**



Fonte: Autoria própria (2018)



É possível observar que para todos os materiais adsorventes, o maior percentual de acúmulo de material correspondeu à granulometria de diâmetro médio variável de 100 a 200 *mesh*, correspondendo a 0,075 a 0,045 mm.

Assim, foi necessário padronizar o tamanho das partículas, e as frações escolhidas foram aquelas retidas nas peneiras de 0,075 mm e 0,045 mm, com percentual da amostra retida de 31,31% e 32,36%, 25,79% e 29,50% e 31,03% e 39,09% para o lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado, respectivamente, nas peneiras selecionadas.

### 5.2.2 Análises físico-químicas dos adsorventes

As caracterizações físico-químicas dos materiais adsorventes foram realizadas com o objetivo de correlacioná-los posteriormente com suas capacidades adsorptivas.

Os resultados das caracterizações físico-químicas para os lodos *in natura* (LI), pirolisado (LP) e lodo pirolisado e funcionalizado quimicamente (LF) estão apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Resultados obtidos na caracterização físico-química dos adsorventes.**

PARÂMETROS	N*	LI**	LP	LF
pH <i>in natura</i>	3	6,33 (0,03)	8,19 (0,008)	3,41 (0,04)
pH <sub>pcz</sub>	3	7,52 (0,10)	7,43 (0,25)	4,81 (0,21)
Massa específica real (g cm <sup>-3</sup> )	3	1,56 (0,02)	2,42 (0,03)	1,98 (0,02)
Teor de umidade (%)	3	3,82 (0,16)	0,81 (0,14)	7,57 (0,48)
Teor de material Volátil (%)	3	58,49 (0,30)	24,08 (0,51)	43,57 (1,41)
Teor de cinzas (%)	3	48,03 (0,30)	18,96 (0,49)	46,34 (0,53)

Legenda: \* N = número de amostras; \*\* Os valores correspondem à média (desvio padrão)

Fonte: Autoria própria (2018)

Com base na Tabela 4, primeiramente observa-se que o valor do pH diminuiu nas amostras do lodo *in natura* e do lodo com tratamento químico. Para o lodo *in natura* e o lodo pirolisado seguido de tratamento químico, os valores obtidos foram de 6,33 e 3,41, respectivamente. Esta variação é decorrente do tratamento químico com ácido nítrico.

Sonai et al. (2016) verificaram pH em amostras de lodo de esgoto *in natura* e lodo pirolisado seguido de tratamento químico de 7,66 e 3,80, respectivamente, corroborando o fato da redução do pH dar-se pela realização do tratamento químico.

Geethakarathi; Phanikumar (2011) verificaram pH de 7,2 e 6,95 em amostras de lodo de esgoto proveniente de efluente de curtume *in natura* e submetido a funcionalização térmica, respectivamente. Não foi observada diferença significativa entre os pHs das amostras ativadas termicamente ou não.

Segundo Baettker (2015), a remoção de umidade dos materiais adsorventes é essencial para o processo de adsorção, uma vez que a presença de moléculas de água podem ocupar a superfície ativa do material sólido e conseqüentemente, reduzir a área de contato entre adsorvente e adsorvato.

Neste trabalho, os valores de teor de umidade obtidos foram de 3,82, 0,81 e 7,57% para amostras de lodo de esgoto *in natura*, pirolisado e funcionalizado, respectivamente.

O reduzido valor de umidade verificado para as amostras de lodo *in natura* pode ser justificado pela realização do pré-tratamento das amostras, com a secagem em estufa por 24 h para remoção da umidade da amostra.

Nas amostras do lodo pirolisado, foi verificado o menor teor de umidade entre as amostras devido à pirólise a 500 °C na mufla, que acarretou na remoção da umidade restante contida na amostra. Sonai et al. (2016) notaram teor de umidade de 7,77% em amostras de lodo pirolisado e tratado quimicamente, valor similar ao obtido neste trabalho de 7,57%.

Geethakarathi; Phanikumar (2011) verificaram teor de umidade de 3,6 e 1,5% em amostras de lodo de efluente de curtume *in natura* e submetido a pirólise a 600 °C, respectivamente. Valores semelhantes aos observados tanto para o lodo *in natura* quanto para o lodo pirolisado neste trabalho, corroborando o fato do tratamento térmico contribuir para a redução do teor de umidade da amostra.

Além do teor de umidade, também foram determinados os teores de material volátil e de cinzas. Segundo Gontijo (1996), o teor de material volátil é diretamente

afetado pela área superficial e distribuição dos poros, e geralmente elevados valores do teor de material volátil indicam baixos valores de área superficial específica.

Conforme esperado, houve considerável redução do percentual de material volátil na comparação das amostras do lodo *in natura* e pirolisado devido ao prévio tratamento térmico, originando possivelmente compostos condensados. Os valores observados para as amostras do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado quimicamente foram de 58,49 (0,30)%, 24,08 (0,51)% e 43,57 (1,41)%, respectivamente.

Vasques (2011) observou teor de material volátil nas amostras de lodo *in natura* e pirolisado de 47,44% e 18,62%, respectivamente.

Geethakarhi; Phanikumar (2011) obtiveram teor de cinzas de 28,36% para o lodo de efluente de curtume *in natura* e 18,75% em amostra de lodo submetido a pirólise. Apesar de constatar menor valor de teor de cinzas do material *in natura* ao comparar com o presente trabalho, reporta-se que apesar dos lodos serem de origens distintas, também ocorreu redução de teor de cinzas do *in natura* para o ativado termicamente, corroborando com as demais pesquisas citadas anteriormente.

Para Brandão (2006), a análise do teor de cinzas dos materiais fornece indicação do teor de matéria orgânica, pois através do aquecimento a elevadas temperaturas (aproximadamente 650 °C), substâncias voláteis que se decompõem pelo calor excessivo são eliminadas, e a matéria orgânica transformada em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, dentre outros compostos.

Neste trabalho foram obtidos valores de teor de cinzas de 48,03 (0,03)%, 18,96 (0,49)% e 46,34 (0,53)% nas amostras de lodo *in natura*, pirolisado e com tratamento químico, respectivamente. Valores similares foram verificados por Fonts et al. (2009) que obtiveram 39,9 a 52,0% de cinzas para amostras de lodo de esgoto *in natura*.

Silva et al. (2016) verificaram 8,73, 51,9%, 34,8% e 13,3% para teor de umidade, material volátil, teor de cinzas e carbono fixo, respectivamente, para lodo de esgoto *in natura* proveniente de lavanderia industrial. De acordo com os resultados, o lodo de esgoto possui grande quantidade de matéria inorgânica, representada pela alta porcentagem de teor de cinzas.

Com isso, no presente trabalho, os resultados indicaram maior concentração de matéria inorgânica nos adsorventes pirolisados e funcionalizados, em

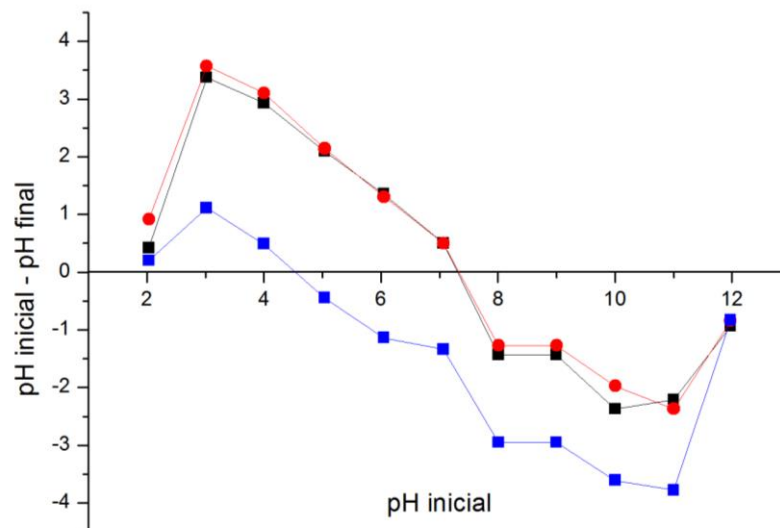
comparação ao lodo *in natura*, ocasionado pela perda de umidade e material orgânico.

### 5.2.3 pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  representa o valor de pH no qual as cargas da superfície do material adsorvente são nulas após o período de agitação. O valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é influenciado por vários grupos funcionais do material (ALDEGS et al., 2008).

Na Figura 15 são apresentados os valores obtidos do ponto de carga zero para as amostras do lodo de esgoto *in natura*, lodo pirolisado e lodo tratado quimicamente com  $\text{HNO}_3$ .

**Figura 15 - Análises ponto de carga zero para (■) lodo *in natura*; (●) lodo pirolisado e (■) lodo pirolisado seguido de funcionalização com  $\text{HNO}_3$**



Fonte: Autoria própria (2018)

Os valores médios obtidos foram de 7,52, 7,43 e 4,81 para os adsorventes citados, respectivamente. Como  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  corresponde ao valor do pH no qual a carga da superfície do adsorvente é nula, os grupos funcionais podem influenciar no pH dos materiais.

Os valores do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do lodo *in natura* e pirolisado indicaram presença de grupos funcionais neutros. Para valores superiores à neutralidade (aproximadamente 7,0), a superfície do material adsorvente reúne cargas negativas e para valores inferiores, cargas positivas. O valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 4,81 para o lodo pirolisado e funcionalizado indicou que o tratamento químico contribuiu fortemente para a acidez do adsorvente.

Silva et al. (2016) obtiveram valor de pH no ponto de carga zero de 7,2; 6,1 e 6,2, para amostras de lodo pirolisado de esgoto de estação de tratamento de efluente de lavanderia industrial. O lodo foi preparado com pirólise lenta seguida de ativação física com  $\text{CO}_2$  nas temperaturas de ativação de 750 °C, 800 °C e 850 °C, respectivamente. Os autores verificaram que o aumento da temperatura de ativação promoveu redução do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  que acarretou em material com superfície ácida.

Segundo Cerovic et al. (2007) as superfícies dos materiais serão carregadas positivamente em soluções com valores inferiores ao  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  e carregadas negativamente pelos valores superiores ao  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ .

Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho foram corroborados por Gupta; Garg (2015) que verificaram  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 7,2 a 7,4 para amostras de lodo de esgoto primário ativadas quimicamente com cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) e posteriormente submetidas à pirólise a 600 °C.

Sonai et al. (2016) observaram  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de 4,0 para amostras de lodo proveniente de indústria têxtil tratadas termicamente e quimicamente com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,1 M. Os autores corroboraram que o adsorvente modificado quimicamente com caráter ácido tende a apresentar aumento dos grupos funcionais e redução do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , confirmando o que também foi verificado neste trabalho.

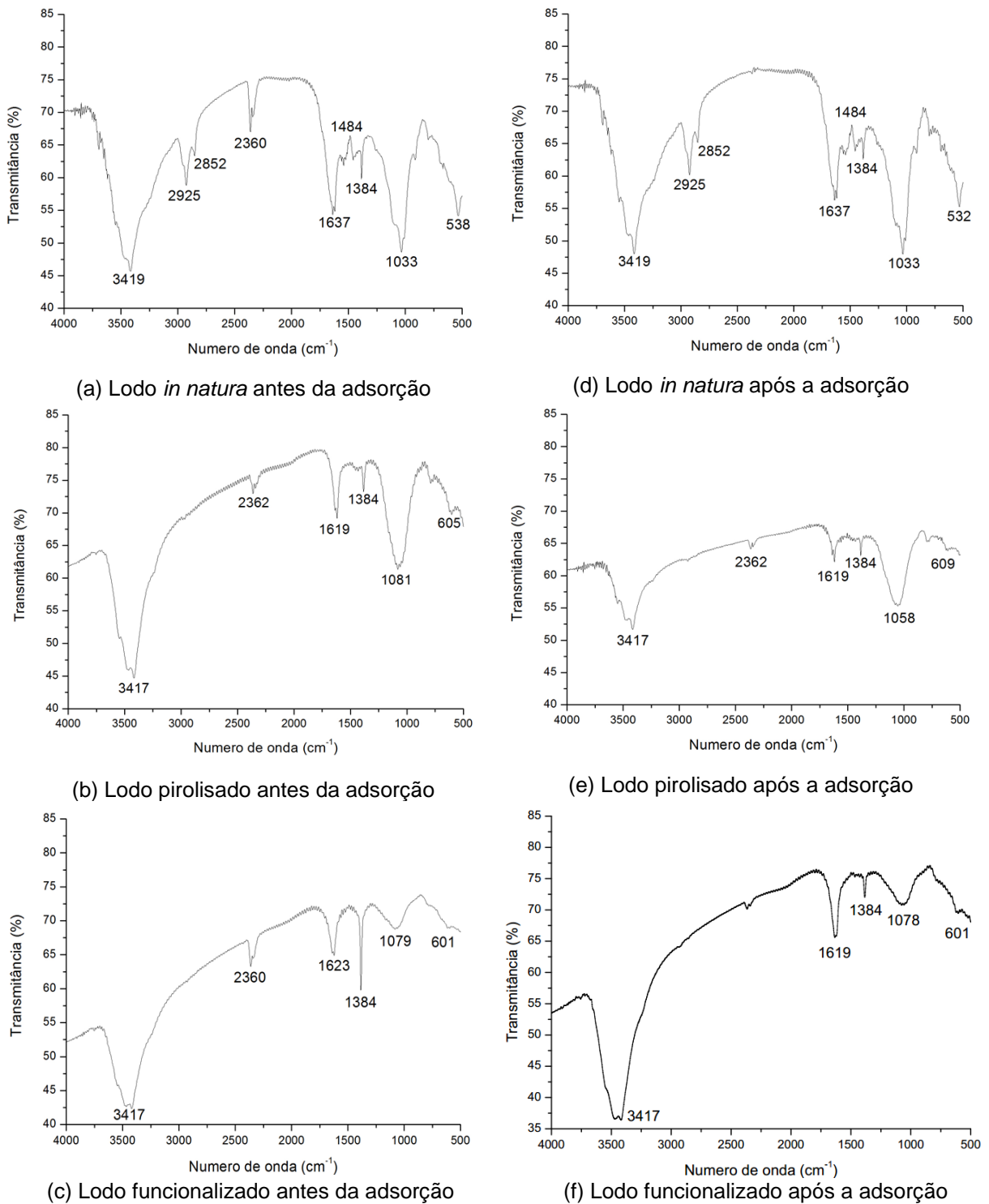
Com isto, os estudos indicaram que o tratamento químico realizado contribuiu fortemente para a acidez dos adsorventes, apesar de divergirem com relação à ativação química.

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

A análise por meio do FTIR foi realizada para identificar os principais grupos funcionais presentes nas estruturas das amostras do lodo *in natura*, pirolisado e

funcionalizado quimicamente com  $\text{HNO}_3$ . As principais bandas dos grupos funcionais são apresentadas na Figura 16 (a) a (c) para os adsorventes antes do processo de adsorção e na Figura 16 (d) a (f) para os mesmos adsorventes após a adsorção.

**Figura 16 - Espectrogramas das amostras de lodo - (a) e (d) *in natura*; (b) e (e) pirolisado; (c) e (f) funcionalizado quimicamente com  $\text{HNO}_3$**



Fonte: Autoria própria (2018)

Os lodos de esgoto são conhecidos como sendo ricos em materiais orgânicos oriundos de microrganismos e de materiais inorgânicos advindos dos reagentes adicionados durante o processo de tratamento. Esta heterogeneidade na composição confere ao espectrograma, principalmente do lodo *in natura*, muitas bandas de adsorção, indicando característica complexa dos materiais.

Os espectrogramas para o lodo pirolisado e funcionalizado (Figura 16 (b) e (c)), respectivamente, apresentaram bandas similares entre si. Em todos os casos, foi possível observar uma banda na faixa de transmitância de 3200 cm a 3600 cm<sup>-1</sup>, correspondentes ao estiramento O-H de grupos hidroxílicos de fenol e grupos carboxílicos e ao estiramento de N-H de grupos aminas e amidas (SILVERSTEIN et al., 2005). A banda de aproximadamente 2360 cm<sup>-1</sup> apresentada em todos os espectrogramas corresponde ao estiramento C ≡ N.

No espectrograma da Figura 16 (a), relacionado as amostras do lodo *in natura*, notou-se presença da banda 2925 cm<sup>-1</sup> referente aos estiramentos assimétricos de ligações C-H alifáticas e da banda de 2852 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento simétrico para os mesmos grupos. Estas bandas são evidenciadas exclusivamente nas amostras do lodo *in natura*, pois as ligações C-H podem ser facilmente rompidas com mudanças bruscas de temperatura, gerando gases contendo hidrocarbonetos (ZHANG et al., 2011), e portanto não sendo observadas nas amostras do lodo pirolisado e funcionalizado.

Nos espectros referentes as amostras do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado foi possível observar presença da banda 1384 cm<sup>-1</sup>, que indica a presença de alcenos.

Resultados semelhantes foram obtidos por Maderova et al. (2016) que notaram valores de bandas de 3077 cm<sup>-1</sup>, 1622 cm<sup>-1</sup>, 1033 cm<sup>-1</sup> em amostras de lodo de esgoto magneticamente modificado, indicando a presença de C = O e O - H.

As amostras do lodo de esgoto pirolisado e funcionalizado com ácido nítrico não apresentaram novas bandas, com picos similares àqueles observados nas amostras de lodo *in natura*, indicando presença de grupos funcionais como O - H, C ≡ N e alcenos.

Sonai et al. (2016) notaram bandas de 3385, 2914, 2851, 1660, 1402, 1094 cm<sup>-1</sup> em amostras de lodo biológico *in natura* de tratamento de efluente têxtil. Sonai et al. (2016) identificaram bandas correspondentes ao estiramento O - H de grupos hidroxílicos, e também ao estiramento de N - H de grupos aminas e amidas.

Dave et al. (2011) observaram bandas de adsorção a  $3402\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo hidroxila,  $1652,9\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo  $\text{C} = \text{O}$ ,  $1541,5\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo amino secundário e a  $2925,6\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao alongamento  $\text{C} - \text{H}$ .

A maioria das bandas observadas na literatura foram semelhantes as verificadas neste trabalho, apesar de serem materiais adsorventes distintos.

Primeiramente, ao comparar o lodo *in natura*, foi verificado que a banda de aproximadamente  $2360\text{ cm}^{-1}$  apresentada anteriormente na amostra antes do processo de adsorção (Figura 16 (a)), não foi obtida na amostra após o processo adsorativo (Figura 16 (d)), indicando o desaparecimento da banda correspondente ao estiramento  $\text{C} \equiv \text{N}$ .

Para o lodo pirolisado, tanto no espectrograma antes da adsorção (Figura 16 (b)) quando no espectrograma após o processo adsorativo (Figura 16 (e)), foram obtidas as mesmas bandas correspondentes aos grupos funcionais.

Entretanto, apesar da obtenção dos mesmos estiramentos, é possível notar suavização das bandas e comportamento linearizado, reduzindo a amplitude de transmitância entre 52 e 68%. Anteriormente, as bandas apresentaram-se com maiores amplitudes, citando entre 45 e 80% de transmitância.

Ao comparar os espectrogramas obtidos para o lodo funcionalizado, como ocorreu para o lodo *in natura*, também foi verificado que a banda de aproximadamente  $2360\text{ cm}^{-1}$  apresentada na amostra antes da adsorção (Figura 16 (c)) não foi obtida de maneira significativa na amostra após a adsorção (Figura 16 (f)), indicando o não aparecimento da banda correspondente ao estiramento  $\text{C} \equiv \text{N}$ .

O não aparecimento do estiramento  $\text{C} \equiv \text{N}$  pode estar relacionado as ligações de carbono e nitrogênio na sua estrutura da molécula do corante, uma vez que o cromóforo do corante é composto por dupla ligação de nitrogênio.

Em contrapartida, a redução de amplitude verificada para o lodo pirolisado, no espectrograma do lodo funcionalizado foi possível notar aumento da amplitude de transmitância entre 36 a 80%. Anteriormente, foram notadas menores amplitudes das bandas, entre 43 e 75%.

Na Tabela 5 são apresentados os principais grupos funcionais determinados por Silverstein et al. (2005) e suas respectivas bandas na região do infravermelho.



**Tabela 5 - Grupos funcionais e suas bandas de absorção no infravermelho reportadas por Silverstein**

GRUPO OU FUNCIONALIDADE	REGIÕES (cm <sup>-1</sup> )
Alcenos	650 – 1000; 1380 – 1420
Alcinos	700 – 750
Aromáticos	3150 – 3250
C – O	640 – 840
O – H	1000 – 1200; 3200 – 3600
C = O	1650 – 1850
C ≡ N	2280 – 2380
NH <sub>2</sub> NH	3200 – 3500

Fonte: Adaptado de Silverstein et al. (2005)

Após tratamento térmico a 500 °C e tratamento químico com HNO<sub>3</sub> foi observada diminuição de alguns grupos funcionais, que pode ser justificado pela remoção de parte da matéria orgânica pelo processo da pirólise e pelo tratamento com solução ácida.

### 5.2.5 Grupos carboxílicos pelo Método de Boehm

Quanto à análise dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm, foi constatada que a presença mais significativa está ligada aos grupos carboxílicos nos adsorventes avaliados (Tabela 6).

A identificação dos grupos funcionais por este método corroborou os resultados obtidos no FTIR, uma vez que a banda com maior representatividade foi a que indicou a presença de grupos relacionados às bandas envolvendo carboxila.

**Tabela 6 - Identificação dos grupos funcionais pelo método de Boehm**

Amostras	Grupos funcionais (mEq g <sup>-1</sup> )			pH <sub>pcz</sub>
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	
Lodo <i>in natura</i>	0,885	0,094	0,126	7,52
Lodo pirolisado	0,913	0,102	0,311	7,43
Lodo funcionalizado com HNO <sub>3</sub>	0,987	0,058	0,299	4,81

Fonte: Autoria própria (2018)

O método de titulação de Boehm fornece indicativo sobre os complexos de oxigênio na superfície, que podem ser classificados como ácidos, básicos ou neutros.

Pelos resultados obtidos neste método foi possível notar características semelhantes entre os adsorventes, que possuem a maior parte de sua superfície composta por grupos carboxílicos, seguidos por grupos fenólicos e lactônicos. Entretanto, as amostras de lodo pirolisado e funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  apresentaram maior valor total de grupos ácidos em relação aos demais adsorventes provavelmente devido ao tratamento com  $\text{HNO}_3$ , que apresenta capacidade de promover inserção ou aumento nos grupos ácidos sob a superfície do adsorvente.

Sonai et al. (2016) verificaram valores aproximados aos obtidos neste trabalho, sendo de  $1,012 \text{ mEq g}^{-1}$  e  $0,828 \text{ mEq g}^{-1}$  de ácidos carboxílicos,  $0,388 \text{ mEq g}^{-1}$  e  $0,286 \text{ mEq g}^{-1}$  de ácidos fenólicos e  $0,128 \text{ mEq g}^{-1}$  e  $0,038 \text{ mEq g}^{-1}$  de ácidos lactônicos em amostras de lodo de tratamento de efluente têxtil, tratadas termicamente (pirólise) a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , e em amostras de lodo de esgoto tratadas, termicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente. Estes valores são similares aos observados neste trabalho para amostras do LP e LF. O tratamento com o  $\text{HNO}_3$  conferiu maior quantidade de grupos carboxílicos e menor valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de até 4,81.

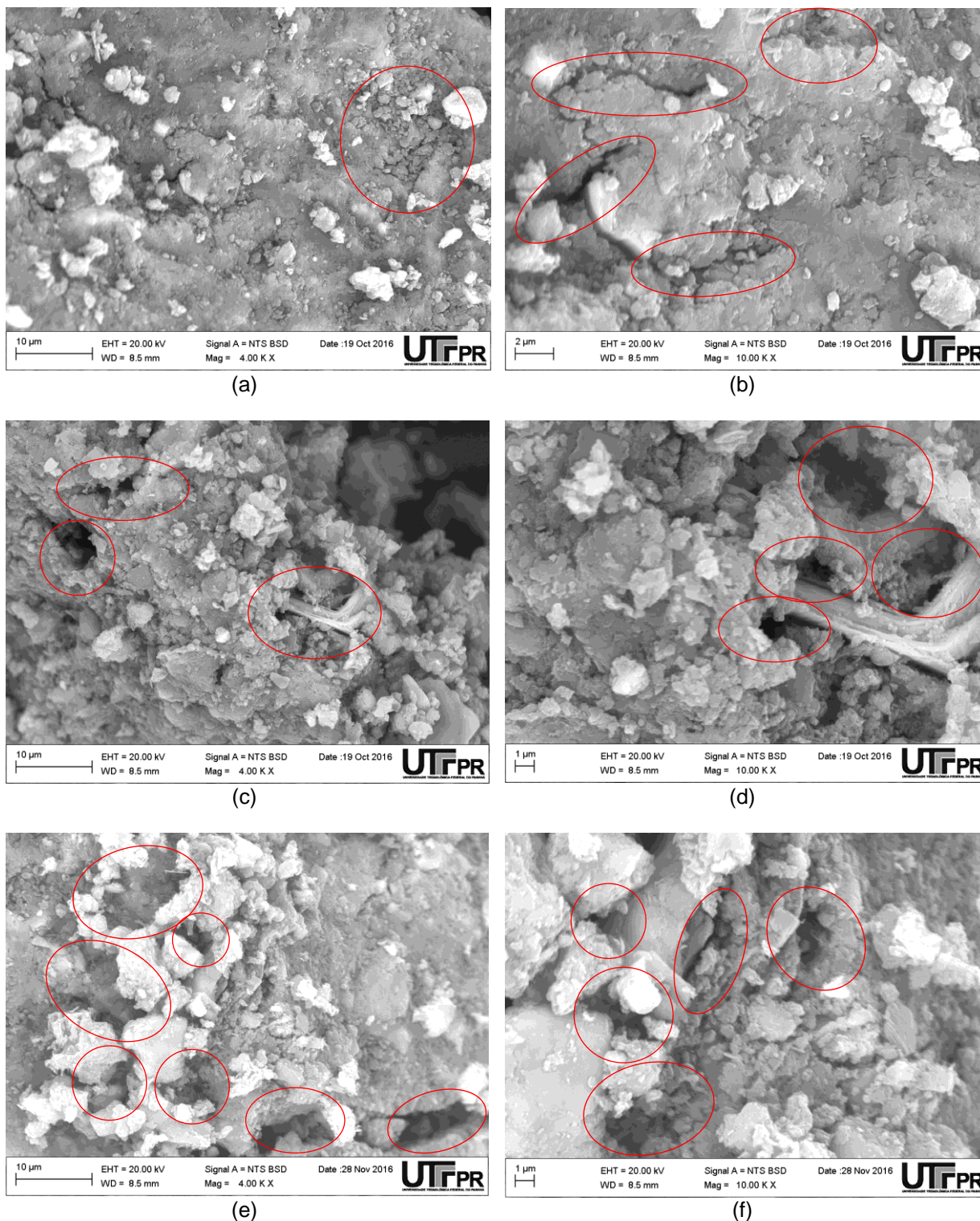
#### 5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de imagem e composição química dos materiais adsorventes foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que podem ser observadas nas fotomicrografias antes do processo de adsorção nas ampliações de 4.000 a 10.000 vezes (Figura 17 (a) a (f)).

Foi possível notar que as mudanças físicas nas estruturas dos materiais não foram tão significativas, sem grandes diferenças na sua estrutura porosa.

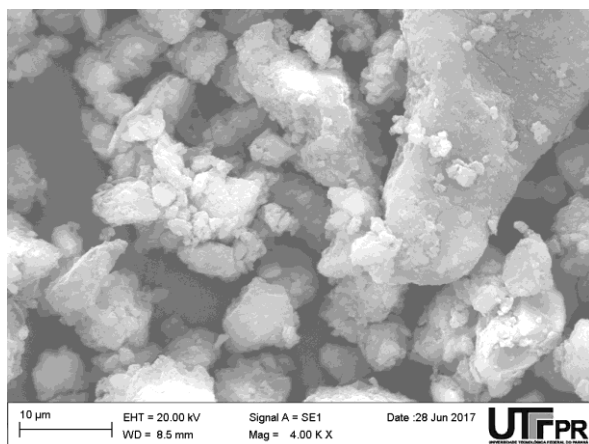
No entanto, é possível notar nas fotomicrografias que os adsorventes em estudo possuem superfícies irregulares com presença de fendas e cavidades, com possibilidade de favorecer o processo de adsorção.

Figura 17 - Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície das amostras antes do processo de adsorção para lodo *in natura* (a) (4000 x); (b) 10000 x; pirolisado (c) 4000 x; (d) 10000 x; funcionalizado (e) 4000 x; (f) 10000 x

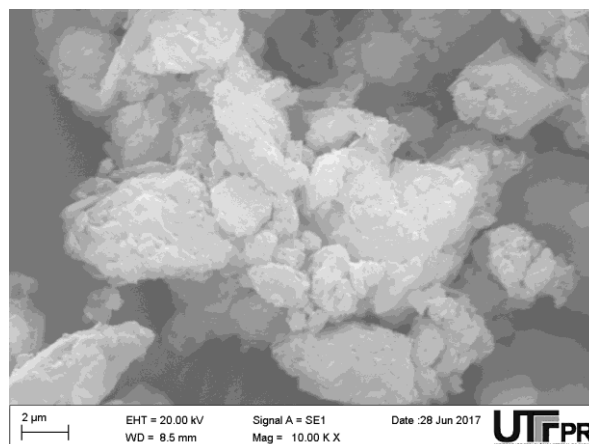


Na Figura 18 (a) a (f) podem ser observadas as fotomicrografias obtidas após o processo de adsorção nas ampliações de 4.000 a 10.000 vezes, para os materiais adsorventes.

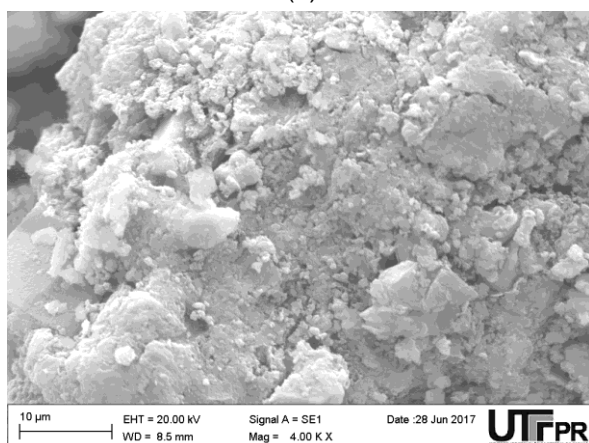
Figura 18 - Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície das amostras após o processo de adsorção para lodo *in natura* (a) (4000 x); (b) 10000 x; pirolisado (c) 4000 x; (d) 10000 x; funcionalizado (e) 4000 x; (f) 10000 x



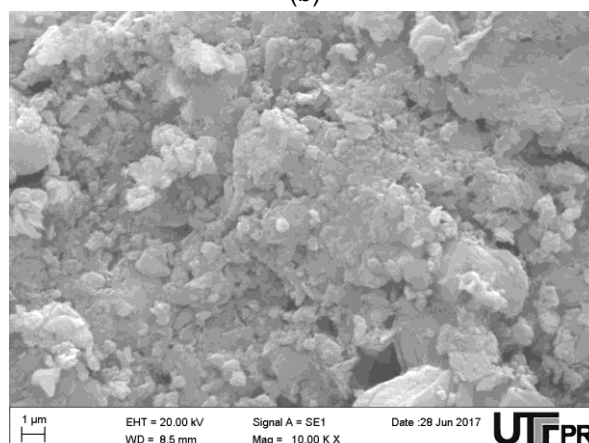
(a)



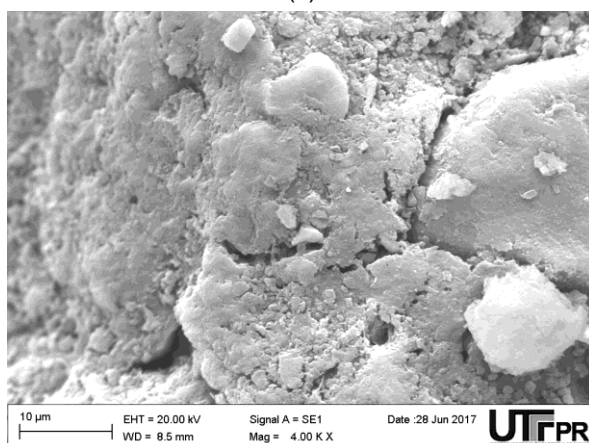
(b)



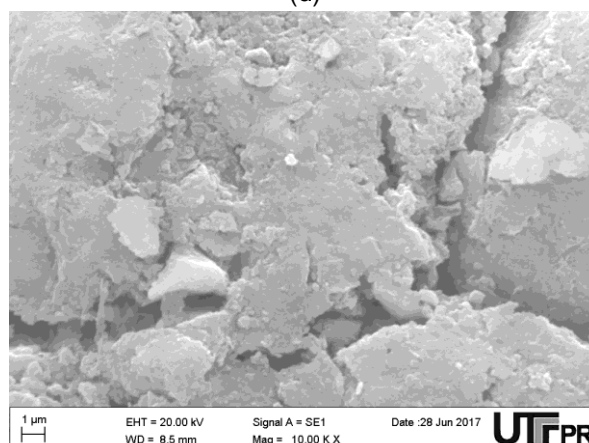
(c)



(d)



(e)



(f)

Na Figura 17 (a) a (f) são apresentadas as micrografias do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado com  $\text{HNO}_3$ , antes do processo de adsorção em aproximações de 4.000 e 10.000 x, onde é possível comparar suas características

morfológicas às características dos adsorventes, obtidos após o processo adsorptivo, apresentadas na Figura 18 (a) a (f).

A partir da comparação do lodo *in natura* (Figura 17 (a) e (b) e Figura 18 (a) e (b)) pode-se observar mudanças físicas no material adsorvente. Antes da adsorção (Figura 17) pode ser visualizado um material mais linearizado, compactado e apesar de possuir fendas e cavidades, estas são apresentadas em pequenas quantidades. Após a adsorção (Figura 18), foi notado um material menos compactado e, possivelmente, com maiores diferenças em sua estrutura porosa.

Em contrapartida, na comparação do lodo pirolisado (Figura 17 (c) e (d) e Figura 18 (c) e (d)), foi notada presença de estrutura porosa com presença de cavidades antes do processo de adsorção (Figura 17). Entretanto, na fotomicrografia do material após a adsorção (Figura 18), apesar da constatação física da presença de material poroso, pôde ser verificada a compactação parcial do adsorvente.

Isto pode ser justificado pelo preenchimento dos poros com o corante adsorvido, corroborando posteriormente resultados positivos de remoção do adsorvato com o lodo pirolisado como adsorvente.

Por fim, ao comparar as fotomicrografias do lodo funcionalizado (Figura 17 (e) e (f) e Figura 18 (e) e (f)), foi observada antes do processo adsorptivo (Figura 17), estrutura altamente porosa com presença de sulcos não uniformes e distribuição não homogênea dos poros, com possibilidade de favorecimento da adsorção.

Após o processo adsorptivo (Figura 18), foi confirmada a hipótese de favorecimento do processo, uma vez que houve significativa mudança na estrutura física do adsorvente. Foram observados sinais de obstrução dos poros e alta compactação do material, justificado pelo fato do preenchimento em quase a totalidade dos poros com o corante estudado, além da constatação da rápida adsorção do corante, verificado posteriormente pelos ensaios cinéticos.

Gupta; Garg (2015) verificaram morfologia porosa nos adsorventes lodo de esgoto primário ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e posteriormente submetido a pirólise a 600 °C.

Wu et al. (2013) verificaram adsorventes com formatos irregulares contendo poros com diferentes tamanhos. Após a adição de biomassa, os autores observaram aumento na porosidade do sólido e espalhamento de algumas partículas na superfície do adsorvente e penetração de outras nos poros. Tais partículas poderiam

ser provavelmente atribuídas ao hidróxido de potássio remanescente da ativação química usada pelos autores.

Rassol; Lee (2015) verificaram alterações na superfície externa de amostras de lodo de esgoto funcionalizadas quimicamente com reagentes sulfidogênicos. Os autores notaram que a morfologia do lodo antes da adsorção apresentou número considerável de camadas heterogêneas de poros disponíveis para adsorção. Entretanto, os autores observaram mudanças significativas na morfologia da superfície após a adsorção, na qual a superfície externa do lodo foi recoberta com o corante estudado.

Dave et al. (2011) averiguaram que a superfície do lodo de esgoto estudado apresentou natureza áspera e quase não compacta, além de apresentar quantidade considerável de poros para adsorção do corante estudado pelos autores. Os autores não verificaram as morfologias após o processo de adsorção.

Maderova et al. (2016) concluíram que a modificação magnética em amostras de lodo de esgoto promoveu ocorrência de maior quantidade de poros com pequenos diâmetros.

Sonai et al. (2016) não verificaram estrutura porosa na superfície de amostras de lodo *in natura* de tratamento de efluente têxtil. Entretanto, após tratamento térmico e químico com alúmen de potássio e ácido sulfúrico, os autores notaram ocorrência de poros de diferentes tamanhos e formas devido à decomposição da matéria orgânica decorrente do tratamento térmico.

Com a análise da EDS foi possível identificar a presença de elementos químicos nas amostras do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado quimicamente (Tabela 7).

**Tabela 7 - Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) com os adsorventes antes do processo de adsorção**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>C (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>OUTROS (%)</b>	<b>TOTAL (%)</b>
Lodo <i>in natura</i>	39,85	35,92	4,58	3,46	3,20	7,07	1,65	2,43	1,85	100
Lodo pirolisado	29,43	43,23	6,15	3,71	1,65	7,47	2,29	3,23	2,85	100
Lodo funcionalizado	34,00	44,75	3,70	3,17	1,63	10,58	0,79	0,30	1,08	100

Fonte: Autoria própria (2018)

Verificou-se presença de carbono e oxigênio, alumínio, ferro, enxofre, silício, fósforo, cálcio, dentre outros nas amostras avaliadas.

Maderova et al. (2016) verificaram presença de carbono, oxigênio, ferro, alumínio, silício, fósforo e cálcio em amostras de lodo de esgoto utilizado como adsorvente magneticamente modificado.

Wu et al. (2013) relataram presença de carbono, oxigênio, ferro, alumínio, silício, potássio, cálcio, magnésio e fósforo em amostras de carvão ativado produzido a partir de lodo de esgoto. Além disso, os autores averiguaram a presença de todos os elementos químicos citados anteriormente apenas no lodo de esgoto e ainda, sódio, enxofre e manganês em amostras deste lodo de esgoto acrescido de biomassa a partir de goma de sabugo de milho.

A análise de EDS também foi realizada com os adsorventes após o processo de adsorção e os resultados são apresentados na Tabela 8. A análise foi realizada para identificar a presença ou ausência de elementos químicos nas amostras, ao compará-las com os resultados obtidos com os adsorventes antes do processo adsorativo (Tabela 7).

**Tabela 8 - Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) com os adsorventes após o processo de adsorção**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>O (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>OUTROS (%)</b>	<b>TOTAL (%)</b>
Lodo <i>in natura</i>	59,01	9,46	5,43	3,91	12,60	2,92	3,70	2,97	100
Lodo pirolisado	48,51	12,95	5,35	3,23	17,84	4,43	4,45	3,24	100
Lodo funcionalizado	51,73	11,78	6,36	2,96	24,73	-	-	2,44	100

Fonte: Autoria própria (2018)

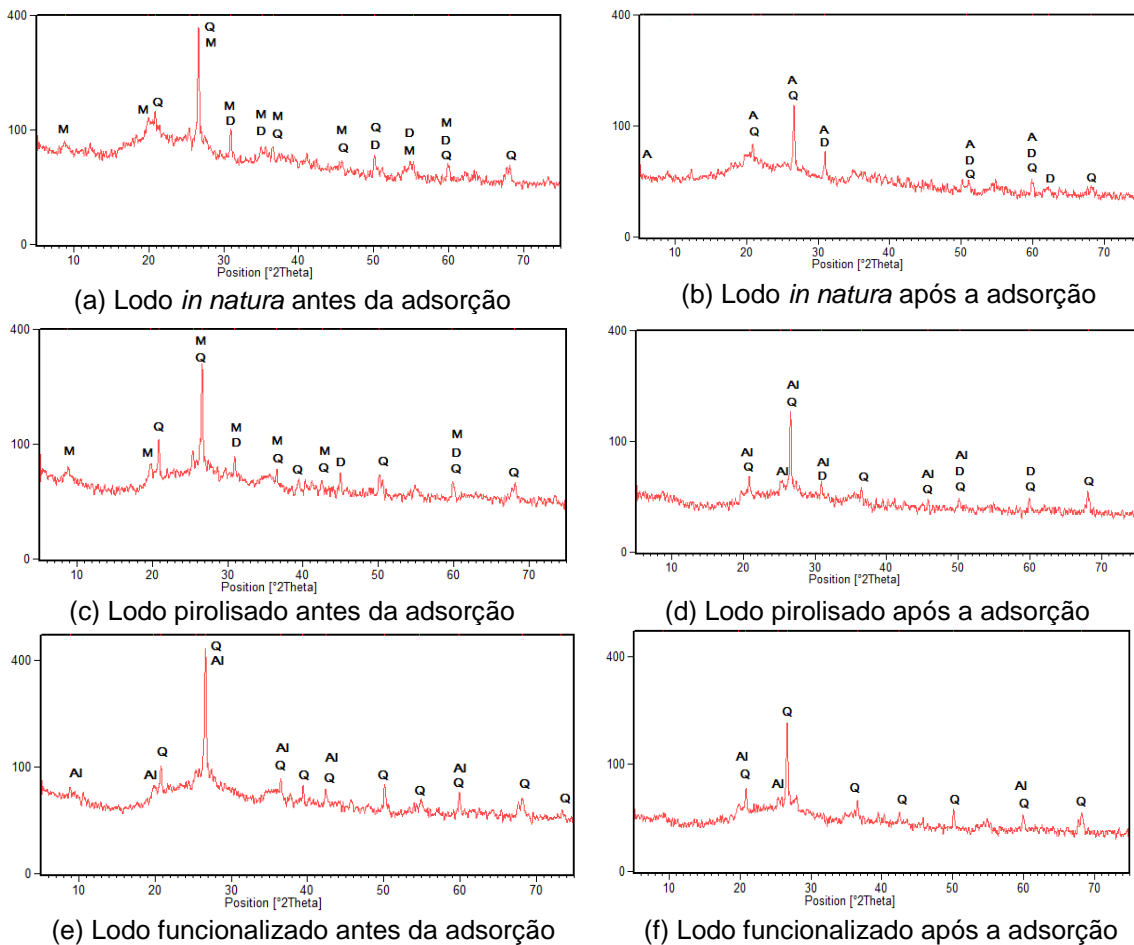
Ao comparar os resultados das análises de EDS antes (Tabela 7) e após a adsorção (Tabela 8), nesta última foi verificada ausência do composto carbono, anteriormente obtido nas amostras de todos os adsorventes. Os demais elementos químicos obtidos anteriormente à adsorção foram obtidos também após o processo adsorativo, com exceção do fósforo (P) e cálcio (Ca) para o lodo funcionalizado, na amostra analisada.

Com estes resultados, foi possível corroborar a similaridade dos estudos reportados na literatura com os elementos obtidos para os adsorventes deste trabalho, uma vez que o lodo de esgoto apresenta composições diversas variando de acordo com o tipo de o lodo, dentre outros fatores.

### 5.2.7 Difratometria de Raios-X

Os resultados da análise de difratometria de Raios X do lodo de esgoto *in natura*, pirolisado e funcionalizado, antes e após o processo de adsorção estão apresentados na Figura 19 (a) a (f) e, as fórmulas químicas das fases cristalinas são apresentadas na Tabela 9.

**Figura 19 - Difratometria de Raios X do lodo de esgoto a) e b) *in natura*; c) e d) pirolisado e e) e f) funcionalizado, antes e após o processo de adsorção**





Na Tabela 9 são apresentados a legenda, o código e a respectiva fórmula química de cada mineral verificado na superfície dos adsorventes.

**Tabela 9 - Fases identificadas no ensaio de DRX do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado**

<b>Legenda</b>	<b>Código</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Mineral</b>
Q	46-1045	$\text{SiO}_2$	Quartzo
D	34-0517	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$	Dolomita ferrosa
M	07-0042	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Moscovita (grupo dos filossilicatos)
Al	42-1410	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de Alumínio
A	42-0028	$\text{Al}_{18}\text{P}_{18}\text{O}_{72}$	Alumínio Fosfatado

Na Figura 19 (a) pode ser observada a predominância dos grupos cristalinos de quartzo, dolomita ferrosa e moscovita presentes no lodo *in natura*.

Após o processo de adsorção, é possível observar na Figura 19 (b), que o composto moscovita foi extinto do material analisado. Entretanto, notou-se a presença de alumínio fosfatado.

Na Figura 19 (c) foram observados os mesmos compostos das amostras do lodo *in natura*, ou seja, para o lodo pirolisado antes da adsorção, foi constatada presença de quartzo, dolomita ferrosa e moscovita. Este último composto não foi verificado na amostra após a adsorção (Figura 19 (d)), na qual foram observados picos indicando a presença de sulfato de alumínio.

Portanto, após comparação dos difratogramas das amostras do lodo *in natura* e pirolisado, foi notado o aparecimento de alumínio fosfatado e sulfato de alumínio, respectivamente, e ausência da moscovita após o processo adsortivo.

Para o lodo funcionalizado, a amostra antes do processo adsortivo (Figura 19 (e)) e após a adsorção (Figura 19 (f)) apresentaram similaridade, nas quais foram notadas a presença de quartzo e sulfato de alumínio.

É válido ressaltar que antes e após o processo de adsorção, os difratômetros apresentaram-se com configurações semelhantes. Entretanto, a intensidade da ocorrência dos picos foi maior nos difratômetros anteriores ao processo adsortivo.

Silva et al. (2016) também verificaram em lodo de esgoto sem qualquer ativação física a presença de minerais como moscovita, dolomita e quartzo, corroborando semelhança nos minerais notados neste trabalho. A moscovita é um dos minerais mais comuns encontrados na crosta terrestre, e é estável em uma

ampla gama de temperatura e pressão (EBERLEI et al., 2015). Já a dolomita é uma rocha sedimentar de carbonato, composta principalmente de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio. É um mineral comumente usado na construção como substituto da pedra calcária (XIMENES et al., 2015).

### 5.2.8 Análise Termogravimétrica (TG)

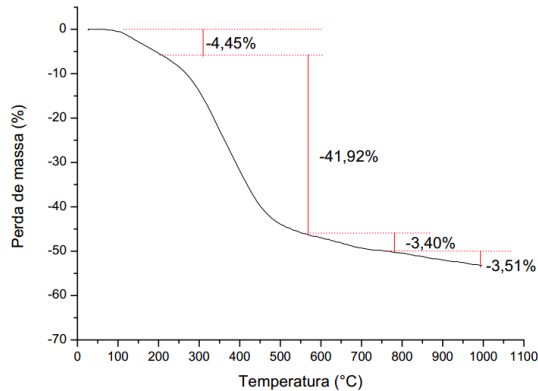
Os resultados da análise termogravimétrica do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado com HNO<sub>3</sub> são apresentados na Tabela 10 e nas Figura 20 (a) a (f), respectivamente.

**Tabela 10 - Resultados da análise termogravimétrica do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado com HNO<sub>3</sub>, antes e depois do processo de adsorção**

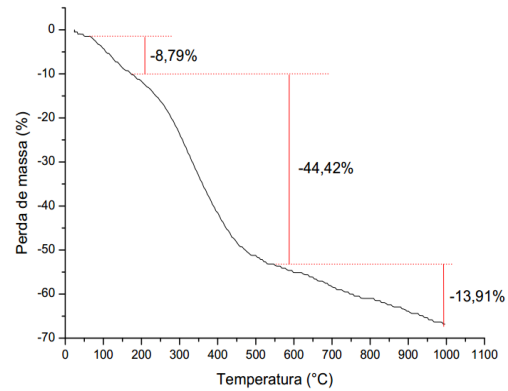
Adsorvente	Temperatura (°C)	Pontos críticos (°C) – limites considerados	Perda de massa (%)	
<b>Lodo <i>in natura</i></b>	ANTES ADSORÇÃO	139	54 – 183	4,45
		367	183 – 571	41,92
		634	571 – 749	3,40
			749 – 1000	3,51
	Perda de massa total: 53,28%			
	APÓS ADSORÇÃO	99	38 – 171	8,79
		342	171 – 575	44,42
			575 – 1000	13,91
		Perda de massa total: 67,12%		
	<b>Lodo pirolisado</b>	ANTES ADSORÇÃO	78	28 – 330
527			330 – 562	4,30
689			562 – 794	6,05
			794 – 1000	7,76
Perda de massa total: 24,14%				
APÓS ADSORÇÃO		98	34 – 292	7,82
		465	292 – 553	5,48
		693	553 – 801	7,28
			801 – 1000	7,26
Perda de massa total: 27,84%				
<b>Lodo funcionalizado</b>	ANTES ADSORÇÃO	139	47 – 314	21,03
		415	314 – 669	9,79
			669 – 1000	9,78
		Perda de massa total: 40,60%		
	APÓS ADSORÇÃO	99	37 – 275	18,33
		420	275 – 669	19,36
			669 – 1000	12,85
		Perda de massa total: 50,54%		

Fonte: Autoria própria (2018)

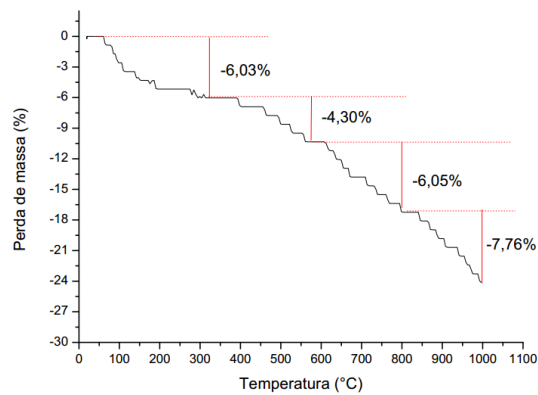
**Figura 20 - Análise termogravimétrica do lodo a) e (b) *in natura*, c) e d) pirolisado, e) e f) funcionalizado com HNO<sub>3</sub>, antes e após o processo de adsorção**



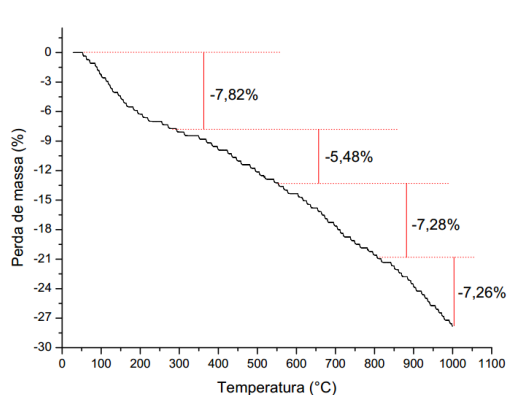
(a) Lodo *in natura* antes da adsorção



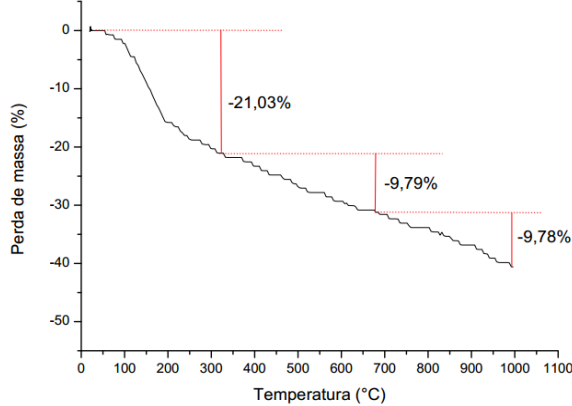
(b) Lodo *in natura* após a adsorção



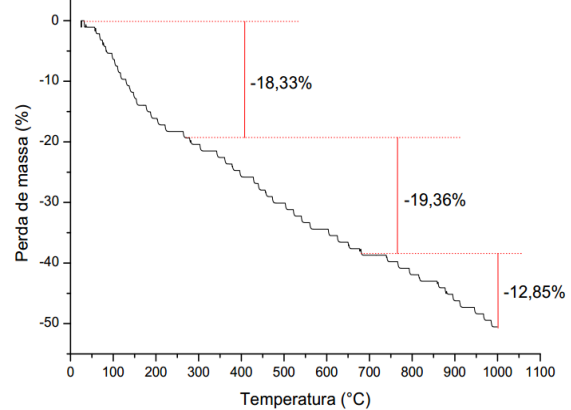
(c) Lodo pirolisado antes da adsorção



(d) Lodo pirolisado após a adsorção



(e) Lodo funcionalizado antes da adsorção



(f) Lodo funcionalizado após a adsorção

Fonte: Autoria própria (2018)

Na Figura 20 (a) foi verificada perda de massa com o aumento de temperatura do lodo *in natura* de 4,45% entre 54 °C e 183 °C, seguida de aproximadamente 42% de 183 °C a 571 °C e de 3,40% a partir de 571 °C, resultando em perda total de 53,28%, uma vez que houve perda de massa aproximada de 3,51% entre 749 e 1000 °C.

A análise realizada com o lodo *in natura* após a adsorção (Figura 20 (b)), apresentou similaridade à configuração da curva obtida antes do processo adsorptivo, inclusive, os valores de perda de massa em razão da temperatura não apresentaram alterações significativas comparando as temperaturas. Entretanto, a perda de massa total obtida, neste caso, foi de 67,12%, valor superior ao obtido anteriormente.

Na Figura 20 (c) correspondente a amostra do lodo pirolisado, foi observada perda de massa de aproximadamente 6,03% de 28 °C a 330 °C, 4,30% de 330 °C a 562 °C e 6,05% de 562 °C a 794 °C, e a partir de 794 aos 1000 °C, aproximadamente 7,76% de massa foi perdida totalizando 24,14% de perda de massa.

A mesma similaridade encontrada para ambas as curvas observadas para o lodo *in natura*, foi também constatada neste caso. Ambas as curvas dos termogramas apresentaram semelhanças, apesar do material após a adsorção apresentar perda de massa superior ao adsorvente analisado anteriormente ao processo adsorptivo. Neste caso, na Figura 20 (d) é demonstrada a curva termogravimétrica para o lodo pirolisado após adsorção, obtendo perda de massa total de 27,84%.

Na amostra do lodo funcionalizado com HNO<sub>3</sub> (Figura 20 (e)) houve perda inicial de 21,03% na faixa de 47 °C a 314 °C e de 9,79% na faixa de 314 °C a 669 °C. A partir desta temperatura foi notada aproximadamente 9,78% de perda de massa, com perda de massa total de 40,60% até 1000 °C. Para o lodo funcionalizado após o processo de adsorção, foi obtido perda de massa total de 50,54%.

Portanto, foi constatado em todos os termogramas que não houve diferenças significativas e valores de perdas de massas discrepantes, ao comparar os adsorventes, antes e após o processo de adsorção. Todos os resultados apresentaram semelhanças, principalmente em relação à configuração da curva e faixas de temperaturas onde ocorreram as perdas de massas. Além disso, todas as análises com os materiais após a adsorção apresentaram perda de massa superiores ao obtidos anteriormente ao processo adsorptivo.

Como pode ser observado há distintas regiões de perda de massa nos termogramas das amostras do lodo avaliadas, o que também foi reportado por Silva et al. (2016) na análise termogravimétrica de amostras de lodo de esgoto com perda de massa até 100 °C corresponde à umidade do material em uma primeira região.

Estes autores verificaram uma segunda perda de massa na faixa de temperatura de 200 °C a 500 °C e atribuíram à decomposição de fibras de celulose presentes no lodo de esgoto, correspondente a aproximadamente 46% de massa inicial. Além disto, os autores notaram perda de massa gradual na faixa de temperatura de 500 °C a 900 °C e associaram à emissão de CO<sub>2</sub> devido à decomposição de carbonato de cálcio. Os autores constaram configuração semelhante dos termogramas com valores de perdas de massas similares as obtidas neste trabalho.

Reis et al. (2016) verificaram termogramas semelhantes em amostras de lodo de esgoto e adsorventes sintetizados quimicamente por mistura de vários polissiloxanos. Os autores verificaram que para as amostras compostas de adsorventes sintetizados os picos de temperatura que constatarem significativas perdas de massa foram em aproximadamente 467 °C, 512 °C e 582 °C. No entanto, o adsorvente de polissiloxano puro apresentou pico intenso em 656 °C. Para as amostras de lodo de esgoto sem ativação, o pico de maior perda de massa foi associado até a temperatura de 485 °C para uma amostra, e de 438 °C, 495 °C e 558 °C para uma amostra composta contendo parte de lodo de esgoto adicionado de polissiloxanos.

Blitz et al. (2014) atribuíram o primeiro estágio de perda de massa, de 25 °C a 420 °C, à evaporação da água.

Entretanto, não foram observadas perdas de massa significativas para as amostras compostas (abaixo de 400 °C) e polissiloxanos puros (abaixo de 500 °C). Ogawa et al. (2010) atribuíram que para o lodo de esgoto sem adições de ativadores químicos, sua perda de massa é devido à perda de componentes orgânicos, hidrogênio e grupos de oxigênio.

Segundo Wu et al. (2013), picos de temperaturas inferiores a 100 °C correspondem à remoção de umidade em amostras de lodo de esgotos sanitários. Estes autores verificaram presença de dióxido de enxofre e ácido sulfúrico na faixa de temperatura de 200 °C a 350 °C; desidroxilação da superfície e/ou volatilização dos sulfatos formados por reação de componentes inorgânicos na faixa de temperatura de 350 °C e 550 °C e decomposição de sais inorgânicos (carbonato de cálcio e sulfato de cálcio) na faixa de temperatura entre 600 °C e 1000 °C.

Concomitantemente, a capacidade de um adsorvente remover poluentes pode estar relacionada à porosidade dos materiais adsorventes, sendo a área específica

Brunauer, Emmett e Teller (BET) geralmente calculada por adsorção/dessorção de  $N_2$  (BRUNAUER et al., 1938).

### 5.2.9 Adsorção/Dessorção de $N_2$

Na Tabela 11 são apresentados os resultados das caracterizações texturais para as amostras do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado com  $HNO_3$ .

**Tabela 11 - Resultados da caracterização textural das amostras de lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado com  $HNO_3$**

Propriedade	Adsorventes		
	LI	LP	LF
$A_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	4,58 (0,227)*	35,66 (0,32)	80,97 (0,23)
$V_{Total}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	0,0262	0,1223	0,0982
$V_{\alpha TOTAL}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )*	Não determinado	0,0028	0,0145
$D_p$ (nm)	22,9079	25,9112	17,1450

Legenda: \*Os valores correspondem à área específica BET (desvio padrão);  $A_{BET}$  – Área específica BET;  $V_{TOTAL}$  – Volume total dos poros;  $V_{\alpha TOTAL}$  – Volume total de microporos;  $D_p$  – Diâmetro médio dos poros

Fonte: Autoria própria (2018)

Nas amostras do lodo *in natura* foi verificada área específica BET de  $4,58 m^2 g^{-1}$ , ou seja, valor inferior aos valores determinados para os adsorventes tratados térmica e quimicamente de  $35,66 m^2 g^{-1}$  e  $80,97 m^2 g^{-1}$ , respectivamente. O diâmetro médio dos poros resultou inferior a  $25,9112 nm$ , ou seja, está na faixa de 2 a 50 nm, classificada como mesoporoso nos adsorventes analisados.

Os adsorventes estudados não foram caracterizados como microporosos, uma vez que os valores do volume de microporos obtidos foram de  $0,0028 cm^3 g^{-1}$  e  $0,0145 cm^3 g^{-1}$  para as amostras do lodo pirolisado e funcionalizado com  $HNO_3$ , respectivamente, visto que para o lodo *in natura* o valor para este parâmetro não foi possível determinar. Isto é também corroborado pelo diâmetro médio dos poros observados anteriormente.

Sonai et al. (2016) verificaram área específica BET de  $6,39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  em amostras de lodo de efluente têxtil *in natura* e de  $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  em amostras do mesmo lodo, tratado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os autores classificaram ambos os adsorventes como mesoporos devido ao volume total e diâmetro médio dos poros de  $0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $9,55 \text{ nm}$  e de  $0,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $12,79 \text{ nm}$ , respectivamente.

Silva et al. (2016) avaliaram o diâmetro dos poros de amostras de lodo de efluente de lavanderia industrial ativadas fisicamente nas temperaturas de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores obtiveram resultados característicos semelhantes aos deste trabalho, sendo o diâmetro dos poros variável de  $30 \text{ \AA}$  a  $45 \text{ \AA}$ , ou seja, de  $3,0 \text{ nm}$  a  $4,5 \text{ nm}$  ( $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$ ) nas amostras de lodo a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nas amostras a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , os autores notaram diâmetro dos poros de até  $90 \text{ \AA}$  ( $9 \text{ nm}$ ), e atribuíram à fusão entre os poros de diâmetros menores com o aumento da temperatura de ativação.

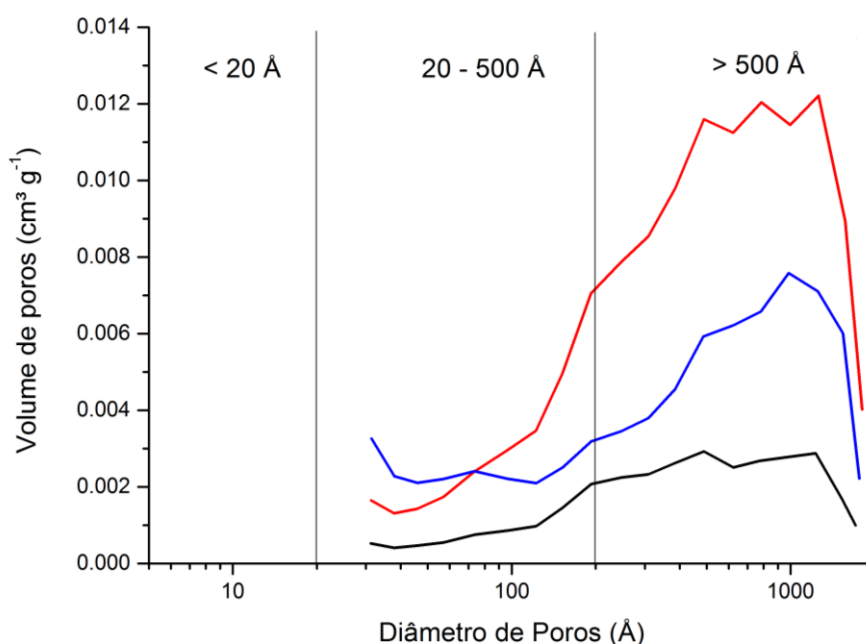
A área específica das amostras do lodo sem ativação foi de  $2,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Com isso, Silva et al. (2016) verificaram que pirólise lenta seguida de ativação física em diferentes temperaturas, promoveu desenvolvimento de poros e aumentou a área específica.

Os autores obtiveram área específica BET de  $159$ ,  $156$  e  $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para as amostras a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, indicando diminuição gradual da área específica e volume total de poros ( $0,189$ ;  $0,180$  e  $0,095 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) com a temperatura, o que corrobora a característica mesoporosa constatada para estes materiais adsorventes, segundo Silva et al. (2016).

Dave et al. (2011) verificaram área específica de  $39,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  em amostras de lodo de esgoto tratado quimicamente com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por sua vez, Tan et al. (2014) obtiveram área BET de  $67,69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  em amostras de lodo de esgoto sanitário pirolisadas. Tan et al. (2014) reportaram que a área BET está diretamente relacionada às características de cada tipo de lodo utilizado bem como dos mecanismos de ativação propostos.

A distribuição de volume e tamanho dos poros nos materiais adsorventes avaliados neste trabalho são demonstrados conforme proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (GREGG e SING, 1982) na Figura 21.

Figura 21 - Variação do diâmetro dos poros das amostras do lodo *in natura* (—), pirolisado (—) e funcionalizado (—)



Fonte: Autoria própria (2018)

Os volumes de poros concentram-se na faixa de 20 Å a 500 Å e acima de 500 Å, corroborando a característica mesoporosa das amostras dos adsorventes estudados (Tabela 11).

Wu et al. (2013) constataram predomínio de características mesoporosas e pequena macroporosidade em amostras de lodo de esgoto sem adição e com adição de espiga de milho com diâmetro médio dos poros de 4,14 nm.

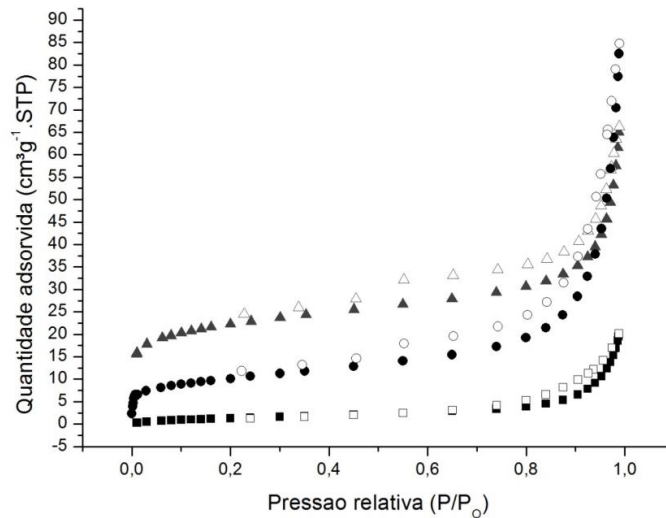
As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos adsorventes são classificadas segundo a IUPAC como tipo II com histerese do tipo H3 (THOMMES et al., 2015) (Figura 22). As características das isotermas tipo II ocorrem em adsorventes não-porosos ou mesoporosos e não apresenta restrição quanto a ocorrência em monocamada ou multicamadas.

Entretanto, o ponto B (visualizado na Figura 2) representado nesta isoterma indica que a superfície da monocamada está em processo de saturação, e a adsorção em muticamada está prestes a iniciar em grande parte dos casos (SING, 1985).

A histerese do tipo H3 está relacionada à ocorrência de agregados não rígidos aos mesoporos e, normalmente é associada a isoterma do tipo II.



**Figura 22 - Isotermas de (■) adsorção e (□) dessorção de N<sub>2</sub> do lodo *in natura*; adsorção (▲) e dessorção (△) do lodo pirrolisado e adsorção (●) e dessorção (○) de N<sub>2</sub> do lodo funcionalizado com HNO<sub>3</sub>**



Fonte: Autoria própria (2018)

Silva et al. (2016) também verificaram isoterma tipo II com histerese H3 de acordo com a classificação IUPAC, nas isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> em amostras de lodo de efluente de lavanderia industrial ativadas fisicamente nas temperaturas de 750 °C e 800 °C. Segundo os autores esta histerese é associada à condensação capilar que geralmente ocorre nos mesoporos.

Os autores atribuíram o início da isoterma tipo II à adsorção em monocamada e a segunda etapa (geralmente a partir da pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) superior a 0,35) à formação de multicamadas. Conforme mencionado no presente estudo, o processo de adsorção pode ser influenciado por alguns fatores como pH, temperatura, granulometria, porosidade e, sua ocorrência de maneira favorável e satisfatória pode estar diretamente interligada a esses fatores.

### 5.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1 Influência do pH

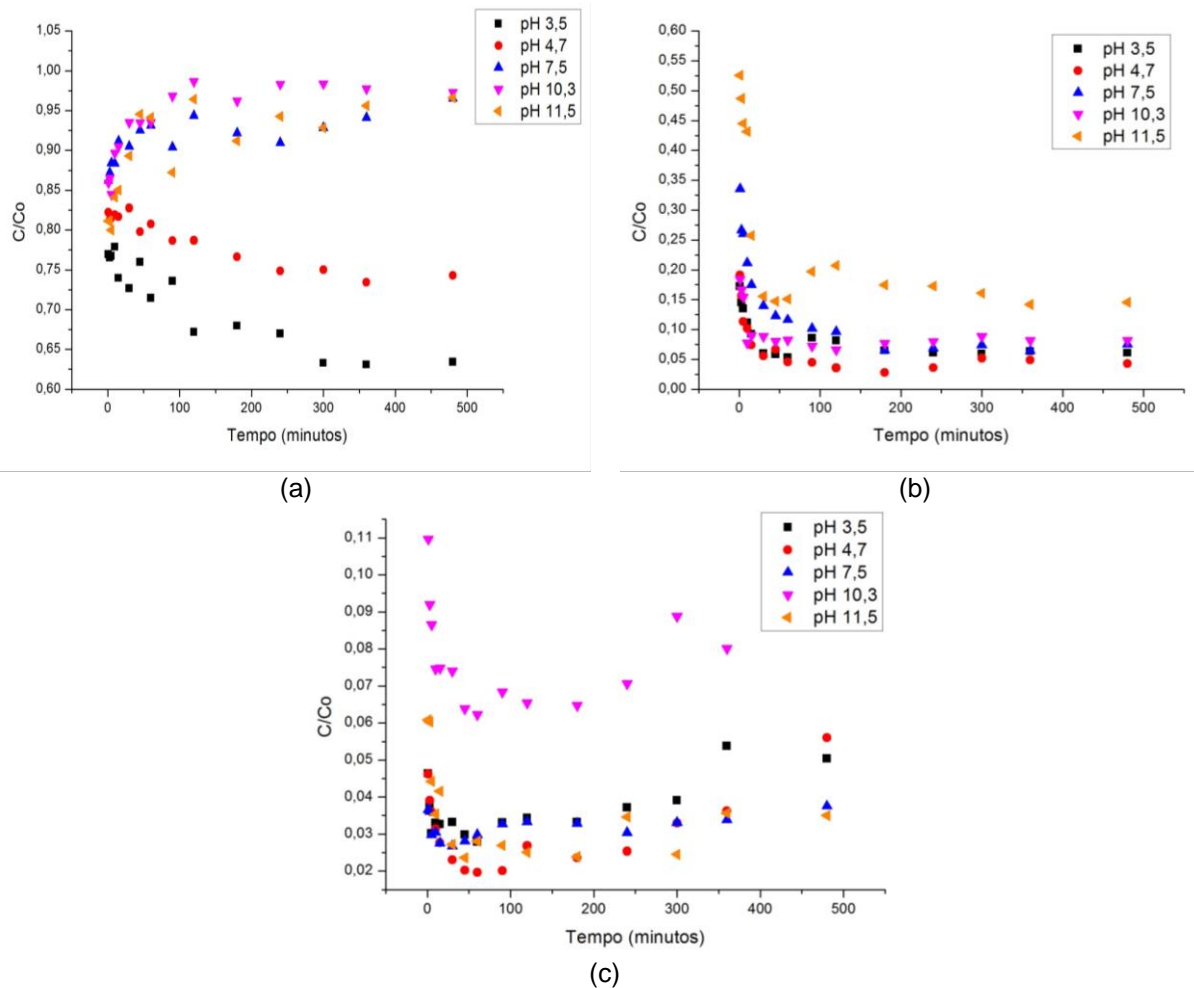
Foi verificada a influência do pH na adsorção do corante RR 120 com os adsorventes em estudo e solução de corante nos diferentes valores de pH 3,5; 4,7;

7,5; 10,3 e 11,5, estabelecidos de acordo com o planejamento estatístico realizado. Estes valores foram variados para promover alteração química da superfície do adsorvente pela dissociação de grupos funcionais.

Na Figura 23 é apresentado o comportamento da concentração de corante em função do tempo para os adsorventes em estudo.

No Apêndice B, é possível verificar o comportamento da concentração de corante, nos 5 valores de pH estudados, individualmente, em cada imagem. Portanto, nas Figuras 41, 42 e 43 do Apêndice B são apresentadas as curvas das influências do pH e tempo de equilíbrio em diferentes valores de pH, para o LI, LP e LF, respectivamente.

**Figura 23 - Influência do pH e tempo de equilíbrio da adsorção de corante para (a) lodo *in natura*, (b) lodo pirolisado e (c) lodo funcionalizado com  $\text{HNO}_3$**



Fonte: Autoria própria (2018)

Nos resultados obtidos foram observados que o pH desempenha importante papel no processo de adsorção do corante RR 120 pelos adsorventes lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado com HNO<sub>3</sub>. Foi verificado que, principalmente para o lodo *in natura*, o equilíbrio não ocorre positivamente para os valores de pH em meio básico (pH 10,3 e 11,5), uma vez que a eficiência de remoção reduz com o aumento de pH. Contudo, foi percebido significativa melhora referentes a este pH utilizando como adsorventes lodo pirolisado e lodo funcionalizado.

Foram verificados nas Figura 23, (a) a (c) que existe favorecimento da adsorção do corante RR 120 em pH ácido para todos os adsorventes, com eficiências de remoção média do corante de aproximadamente 28% para pH 3,5 no lodo *in natura* (Figura 23 (a)), 91% para lodo pirolisado (Figura 23 (b)) e de 96% para lodo funcionalizado (Figura 23 (c)). Estes valores representam a média de remoção de todos os tempos, constatadas desde o primeiro minuto até o final de 480 minutos.

Entretanto, o tempo de equilíbrio verificado para cada caso específico foi de aproximadamente 33% a partir dos 120 minutos para o lodo *in natura* a pH 3,5 e 45 °C, 95,75% a partir dos 90 minutos para o lodo pirolisado a pH 4,7 e 35 °C e em torno de 96% para a maioria os pHs analisados utilizando lodo funcionalizado (exceto a pH 4,7) a partir de 10 minutos, apresentando insignificante diferença de remoção após estes períodos até o final dos 480 minutos.

Nos ensaios com pH básico, as eficiências de remoção do corante foram menores para todos os adsorventes, porém o lodo *in natura* mostrou-se menos eficiente em todos os valores de pH e removeu aproximadamente 10% do corante ao final dos 480 minutos em pH básico. Entretanto, para o lodo pirolisado e funcionalizado, a eficiência de remoção foi de 74% e 96%, respectivamente, nas mesmas condições.

A adsorção com lodo pirolisado e funcionalizado foi verificada antes dos 150 minutos nos valores de pH analisados e o equilíbrio de remoção foi estabelecido até os 200 minutos para ambos os adsorventes.

Entretanto, no caso do lodo *in natura*, a adsorção em pH ácido ocorreu gradativamente antes de 200 minutos e o equilíbrio foi estabelecido posteriormente. Em solução com pH básico e neutro a remoção ocorreu de maneira parcial e gradativa no intervalo de 60 a 90 minutos, com decaimento constante da remoção nos tempos seguintes.

Resultados similares foram reportados por Rassol; Lee (2015) que avaliaram o efeito do pH (3,5 a 10) na adsorção de Vermelho do Congo em lodo de esgoto quimicamente modificado como adsorvente. A adsorção do corante diminuiu de 82,64 para 35,63 mg g<sup>-1</sup> com aumento do pH de 3,5 para 10,0 e portanto, neste caso, os autores estabeleceram o pH 3,5 nos estudos adsorptivos.

Segundo Sara; Tushar (2012), a superfície do lodo de esgoto a pH baixo adquire carga positiva adsorvendo íons H<sup>+</sup> da solução ácida. Em pH básico, íons hidroxila podem competir com os ânions do corante para possíveis superfícies positivas do adsorvente, provocando diminuição da capacidade de adsorção. Por outro lado, adsorção significativa do corante aniônico analisado (Vermelho do Congo) utilizando lodo de esgoto como adsorvente ocorre a pH alcalino.

Rassol; Lee (2015) verificaram que o tempo de equilíbrio na remoção de corante Vermelho do Congo em solução aquosa ocorreu a partir dos 70 minutos de contato entre o adsorvente e a solução. Este tempo de contato relativamente curto pode proporcionar vantagem para aplicação em larga escala com implantação de estações de tratamento de esgotos que contemplem o processo de adsorção.

Sonai et al. (2016) avaliaram a remoção do corante *Reactive Red 2* em lodo de estação de tratamento de efluente têxtil como adsorvente, ativado termicamente a 500 °C e quimicamente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os autores afirmaram que a remoção do corante foi mais efetiva em pH 2,0 com eficiência de remoção de 99%.

Portanto, no presente trabalho foi possível verificar a afinidade entre adsorvato e adsorvente, uma vez que com as amostras do lodo de esgoto tratados fisicamente e quimicamente a adsorção ocorreu nos primeiros minutos de contato e apesar de apresentarem eficiências de remoção mais significativas em pH ácido, o pH básico também promoveu satisfatória adsorção com ambos os adsorventes.

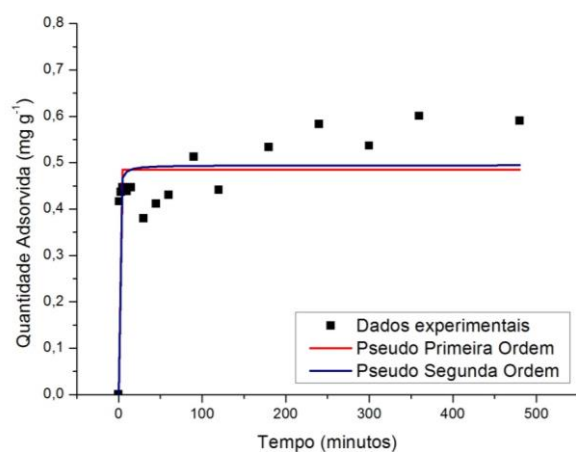
A capacidade de adsorção pode ser estudada também por meio das cinéticas de adsorção, que pode expressar a velocidade na qual o adsorvato é adsorvido pelo material estudado, uma vez que é influenciada pelas características envolvendo o adsorvato e adsorvente.

### 5.3.2 Investigação da Capacidade Adsorviva - Cinética de Adsorção

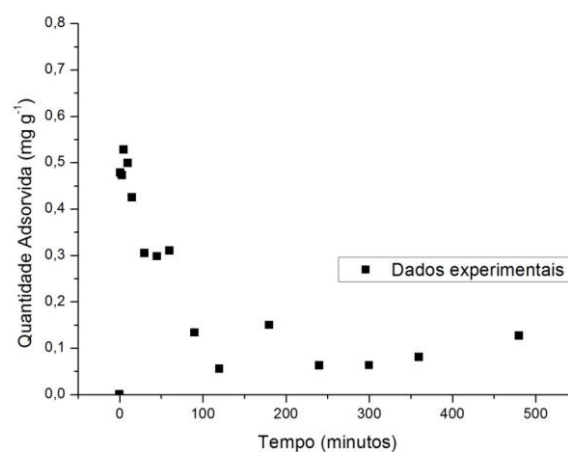
Os dados experimentais da cinética de adsorção do corante em lodo de esgoto *in natura*, pirolisado e funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, utilizando o *software* OriginPro 8.5.1 (durante o período da licença gratuita).

Os comportamentos das cinéticas estão apresentados na Figura 24, Figura 25 e Figura 26 e os ajustes obtidos por meio das equações matemáticas estão apresentados na Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14.

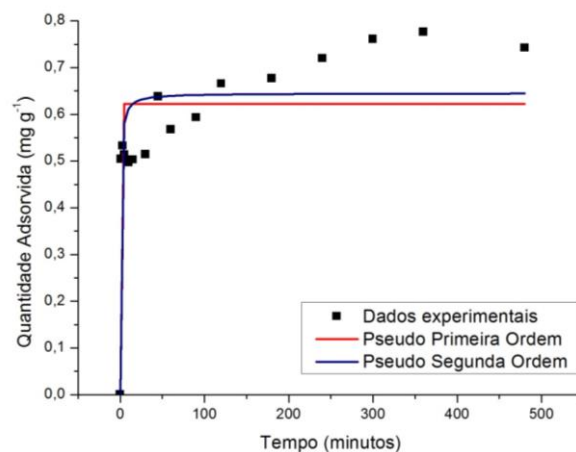
**Figura 24 - Cinética de adsorção de corante Vermelho Reativo 120 em lodo de esgoto *in natura* na concentração inicial de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  em diferentes valores de pH e temperatura**



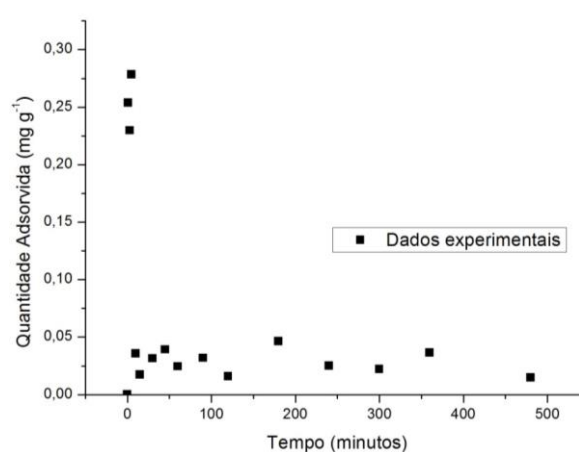
(a) pH 4,7; T 35 °C



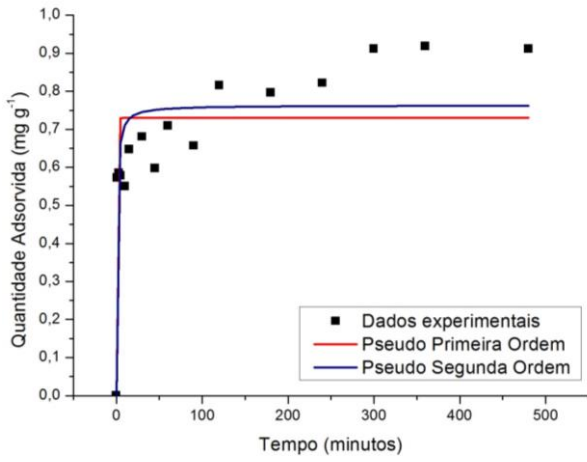
(b) pH 10,3; T 35 °C



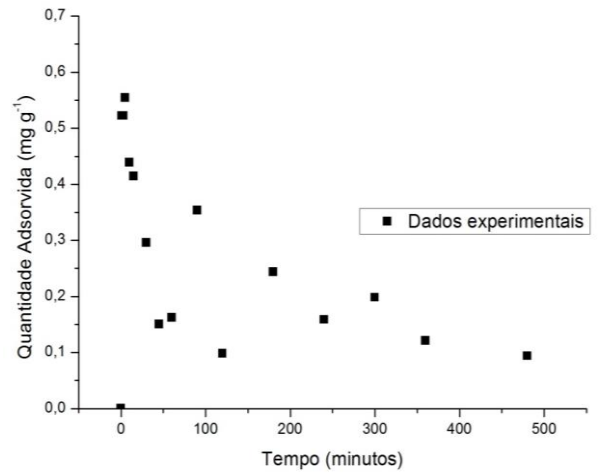
(c) pH 4,7; T 55 °C



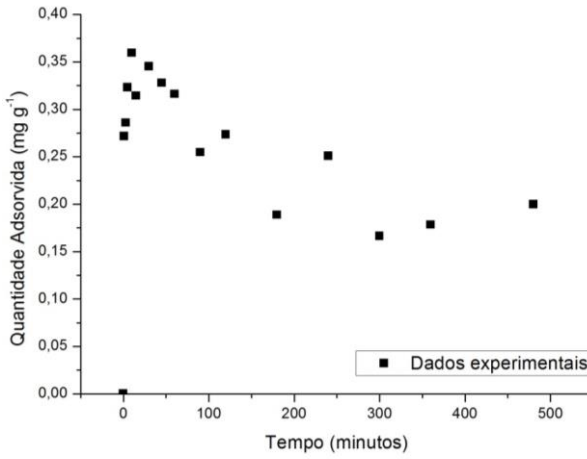
(d) pH 10,3; T 55 °C



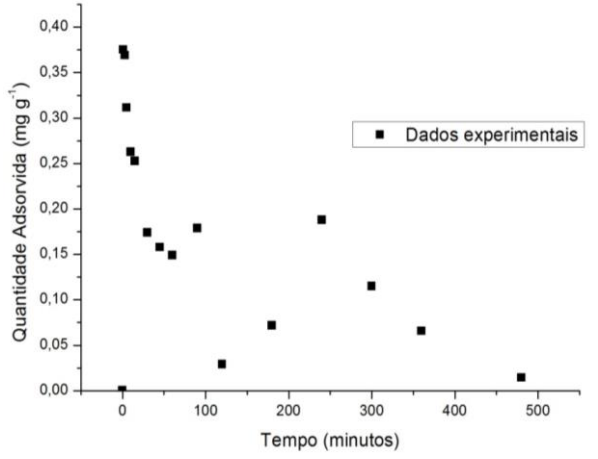
(e) pH 3,5; T 45 °C



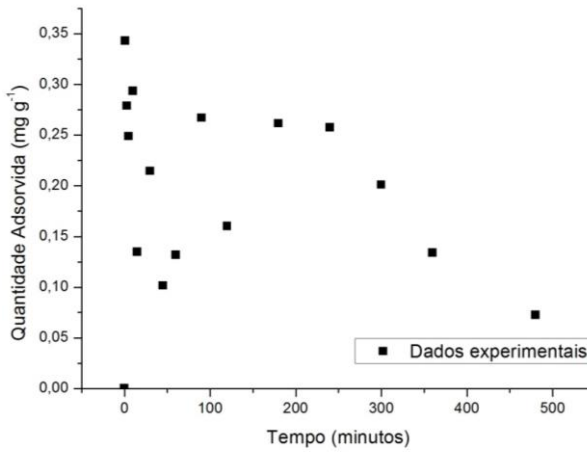
(f) pH 11,5; T 45 °C



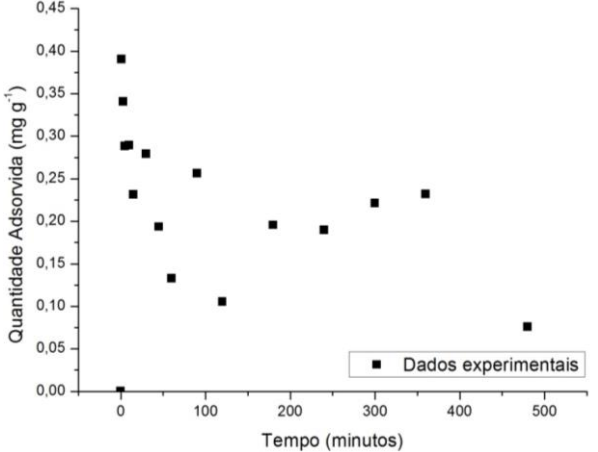
(g) pH 7,5; T 30 °C



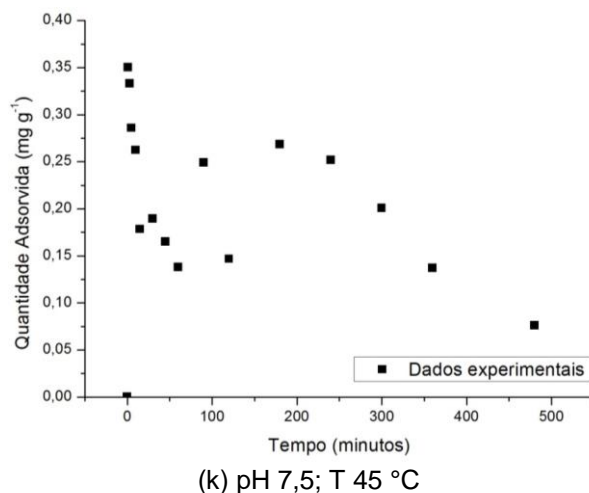
(h) pH 7,5; T 60 °C



(i) pH 7,5; T 45 °C



(j) pH 7,5; T 45 °C



Fonte: A autoria própria (2018)

A partir dos dados cinéticos encontrados por meio dos ensaios realizados de acordo com o planejamento experimental utilizando amostras do lodo de esgoto *in natura* como adsorvente (Figura 24), é possível observar que a adsorção ocorreu de maneira satisfatória apenas nos ensaios com pH ácido. Nos experimentos realizados com pH neutro e básico foi constatada adsorção nos tempos iniciais e posteriormente, as remoções diminuíram constantemente, não sendo possível ajustá-las aos modelos cinéticos estabelecidos.

A adsorção em pH ácido ocorreu de maneira mais lenta nos primeiros 60 minutos e posteriormente a quantidade adsorvida aumentou até atingir o equilíbrio a partir de 300 minutos.

O tempo de equilíbrio foi similar ao reportado por Sonai et al. (2016) na adsorção de solução de 500 mg L<sup>-1</sup> do corante *Reactive Red 2* em lodo de esgoto têxtil em pH 2,0, relação adsorvente/adsorvato de 2 e 5 g 1000 mL<sup>-1</sup> e T de 25 °C. Os autores reportaram que o equilíbrio foi observado somente a partir de 250 minutos nestas condições.

Contudo, alguns autores obtiveram resultados distintos de tempo de equilíbrio, como Mahjoub; Brahim (2015) que testaram a adsorção do corante Vermelho do Congo em amostras do lodo *in natura* de efluente têxtil com concentração variável de 10 a 50 mg L<sup>-1</sup> em pH 6,0, relação sólido/líquido de 1 g 1000 mL<sup>-1</sup> e temperatura a 25 °C.

Neste estudo, os autores observaram equilíbrio nos tempo de 50 e 260 minutos de contato, dependendo das concentrações de corante. Na faixa de concentração de 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> foi verificada remoção quase completa do corante após cerca de 30 minutos. Segundo os autores esta tendência se deve ao fato de que a proporção do número inicial de moléculas do corante para a superfície disponível é baixa em menor concentração, e os sítios disponíveis para adsorção se tornam menores. Portanto, nesse caso, a eficiência de remoção do corante depende da concentração inicial.

Dave et al. (2011) verificaram equilíbrio em 120 minutos nos ensaios cinéticos de adsorção do corante Vermelho 12 básico, com concentração inicial da solução de corante 250 ppm, em amostras de lodo de esgoto como adsorvente em pH 6,0 a 25 °C.

Geethakarhi; Phanikumar (2011) verificaram adsorção dos corantes vermelhos *Reactive Red 31* e *Reactive Red 2* na faixa de concentração de 10 a 60 mg L<sup>-1</sup> em pH 7,0, a 30 °C, e relação sólido/líquido de 1 g 100 mL<sup>-1</sup>. O adsorvente utilizado foi o carvão ativado de lodo de tratamento preliminar de uma estação de tratamento de efluentes de curtume submetido à funcionalização térmica (pirólise) a 600 °C.

De acordo com os autores a adsorção dos corantes aumentou com o passar do tempo e atingiu o equilíbrio após 4 horas do início dos ensaios. A remoção dos corantes diminuiu com o aumento da concentração inicial de corante, acarretando em maior tempo para alcançar o equilíbrio devido a maior concorrência para os locais de sítios ativos de adsorção.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as amostras do lodo de esgoto *in natura* como adsorvente.

O melhor ajuste dos dados experimentais foi observado com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, corroborado pelo coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) de 0,7691, o que pode caracterizar processo por quimissorção (Tabela 12).

Não foi possível realizar os ajustes dos dados em pH neutro e básico, uma vez que não foi verificada característica positiva da adsorção durante o tempo estabelecido na cinética, ocorrendo remoção significativa do corante somente nos tempos iniciais, de 1 a 10 minutos, aproximadamente (Figura 24).



**Tabela 12 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do corante em lodo de esgoto *in natura***

Amostra	pH	Temp. (°C)	Pseudo-Primeira ordem			
			$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
Lodo <i>in natura</i>	4,7	35	0,485 (0,019)	1,909 (1,005)	0,7460	0,00490
	10,3	35	-	-	-	-
	4,7	55	0,623 (0,027)	1,563 (0,777)	0,7093	0,00975
	10,3	55	-	-	-	-
	3,5	45	0,729 (0,034)	1,363 (0,694)	0,6681	0,01625
	11,5	45	-	-	-	-
	7,5	30	-	-	-	-
	7,5	60	-	-	-	-
	7,5	45	-	-	-	-
	7,5	45	-	-	-	-
	7,5	45	-	-	-	-
	pH	Temp. (°C)	Pseudo-Segunda Ordem			
			$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
	4,7	35	0,495 (0,019)	6,969 (5,327)	0,7691	0,00445
	10,3	35	-	-	-	-
	4,7	55	0,645 (0,027)	2,859 (1,611)	0,7660	0,00785
	10,3	55	-	-	-	-
	3,5	45	0,763 (0,034)	1,808 (0,974)	0,7441	0,01253
	11,5	45	-	-	-	-
7,5	30	-	-	-	-	
7,5	60	-	-	-	-	
7,5	45	-	-	-	-	
7,5	45	-	-	-	-	
7,5	45	-	-	-	-	

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão; X<sup>2</sup>: qui-quadrado; (-): valores não determinados.

Fonte: Autoria própria (2018)

Sonai et al. (2016) constataram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste ao processo de adsorção estudado. Os autores realizaram os ensaios cinéticos em tempo total de 500 minutos, com corante *Reactive Red 2* (500 mg L<sup>-1</sup>) em pH 2,0 e 4,0 com lodo de indústria têxtil como adsorvente.

Os autores obtiveram  $q_{\text{máx}}$  de 105 e 88 mg g<sup>-1</sup>,  $k_2$  de 1,0 e 0,9 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, para pH 2 e 4, respectivamente, a 25 °C. Apesar do alto valor de capacidade máxima de adsorção, diferentemente dos valores obtidos neste trabalho, os valores de  $k_2$  mostraram-se similares, apesar da diferença existente entre os adsorvente e os corantes analisados em ambos os trabalhos. Sonai et al. (2016) obtiveram R<sup>2</sup> de 0,98 a 0,99, corroborando o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Nota-se que na maioria dos estudos foram verificados resultados similares aos ajustes obtidos neste trabalho com relação a cinética de pseudo-segunda ordem, apesar de terem sido utilizados adsorventes distintos. É o caso de Mahjoub;

Brahim (2015) que verificaram que o modelo de pseudo-segunda ordem também representou o melhor ajuste aos dados obtidos na adsorção de corante Vermelho do Congo em lodo de efluente têxtil sem qualquer ativação, constatando valores de  $R^2$  de 0,999 a 1,000 para as condições estudadas. Os autores obtiveram  $q_{m\acute{a}x}$  de  $19,31 \text{ mg g}^{-1}$ , e  $k_2$  de  $0,0536 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para  $C_0$  de corante de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Apesar dos valores apresentarem-se significativamente distintos ao deste trabalho, os autores também obtiveram valores de  $R^2$  do ajuste de pseudo-segunda ordem superiores aos ajustes de pseudo-primeira ordem, corroborando juntamente aos demais parâmetros que o processo pode ser caracterizado como quimiossortivo.

Outros autores também verificaram ajuste de dados cinéticos utilizando lodo de esgoto ao modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção de corantes, como Geethakarhi; Phanikumar (2011) com lodo de efluente de curtume ( $R^2$  de 0,871 a 1,0) na adsorção de corantes reativos (*Reactive Red 31* e *Reactive Red 2*) em cinco diferentes concentrações iniciais de corantes e Rassol; Lee (2015). Estes últimos autores obtiveram  $q_{m\acute{a}x}$  de  $82,81 \text{ mg g}^{-1}$  e  $k_2$  de  $0,013 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ao analisar adsorção de lodo de ETE em corante Vermelho do Congo  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Apesar dos valores obtidos serem discrepantes aos valores verificados neste trabalho, os autores também justificaram a obtenção do melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ao analisar o valor de  $R^2$  de 0,99 aos demais parâmetros obtidos, caracterizando a ocorrência de quimiossorção.

Entretanto, Dave et al. (2011) notaram que os resultados obtidos na adsorção de corante Vermelho 12 em lodo de esgoto de ETE se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

É possível verificar que em pH 3,5 a quantidade adsorvida de corante foi maior e com menor velocidade ( $k_2$ ) para ambos os ajustes. Este resultado pode ser atribuído à existência de certa afinidade, por menor que seja, entre a molécula do corante e o lodo *in natura* em pH ácido, confirmando os dados já apresentados de  $R^2$  melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, que podem caracterizar a reação como quimiossortiva.

Além disto, é possível que as moléculas do corante sejam capazes de melhor se acomodarem em mesoporos e/ou macroporos, justificado pelo tamanho elevado da molécula do corante, uma vez que os adsorventes apresentam área superficial de  $4,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $80,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (ver Tabela 11 – Resultado da caracterização textural) e diâmetro de poros de 17,14 a 25,91 nm (ver Tabela 11 – Resultado da

caracterização textural). Desta forma, a fisissorção tem parcela de contribuição no processo que controla a adsorção.

Pela análise, individual e isolada, dos dados referentes ao qui-quadrado ( $X^2$ ), é possível afirmar que não existem diferenças significativas na cinética de adsorção de corante no lodo *in natura* em relação aos diferentes valores de pH e temperatura possivelmente analisados.

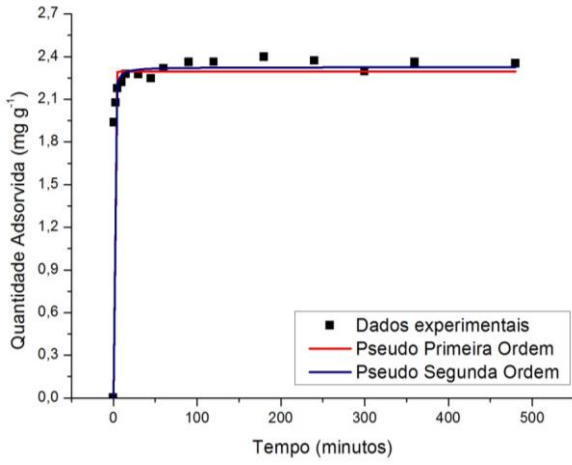
Primeiramente, é válido ressaltar que o objetivo de um teste estatístico “qui-quadrado” é comparar as proporções das categorias das variáveis analisadas, qualitativamente, buscando divergências significativas entre os resultados observados e esperados para determinado caso.

O valor de  $X^2$  reduzido foi fornecido pelo software Origin ao realizar o ajuste dos modelos cinéticos. Com isso, após ter esse valor fornecido, ou calculado, recorreu-se a Tabela de Distribuição Qui-quadrado. Nesta tabela há valores “prontos” para o qui-quadrado, de acordo com o grau de liberdade e o nível de significância do teste em questão, nesse caso, um nível de significância de 5% ou 0,05.

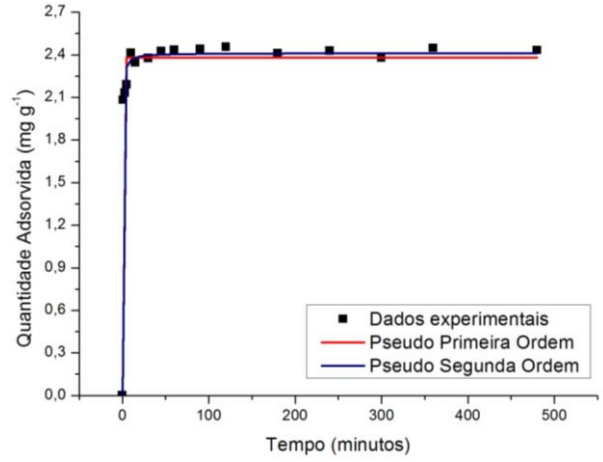
Ou seja, para o lodo *in natura*, a um nível de significância de 5% e 14 graus de liberdade, considerando apenas este parâmetro avaliado individualmente, para todos os pHs e temperaturas, não houveram diferenças significativas entre os dados analisados, uma vez que ao consultar a Tabela de Distribuição “Qui-quadrado”, os valores de  $X^2$  obtidos foram distantes e inferiores ao valor tabelado. Este resultado obtido apresenta também que uma variável está distribuída independentemente de outra variável.

Os resultados dos ensaios cinéticos da adsorção do corante Vermelho Reativo 120 no lodo de esgoto pirolisado são apresentados na Figura 25 e na Tabela 13.

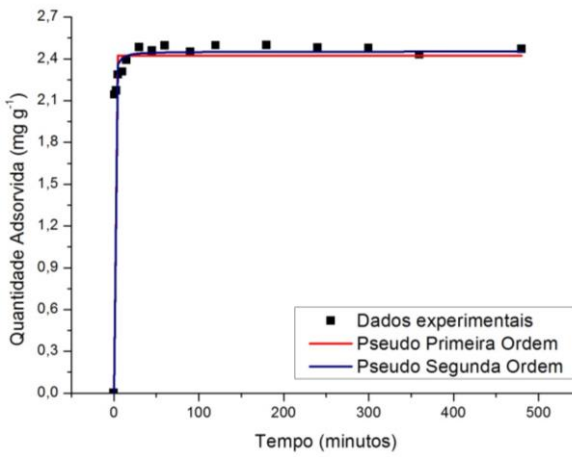
**Figura 25 - Cinética de adsorção de corante Vermelho Reativo 120 em lodo de esgoto pirolisado na concentração inicial de 25 mg L<sup>-1</sup> em diferentes valores de pH e temperatura**



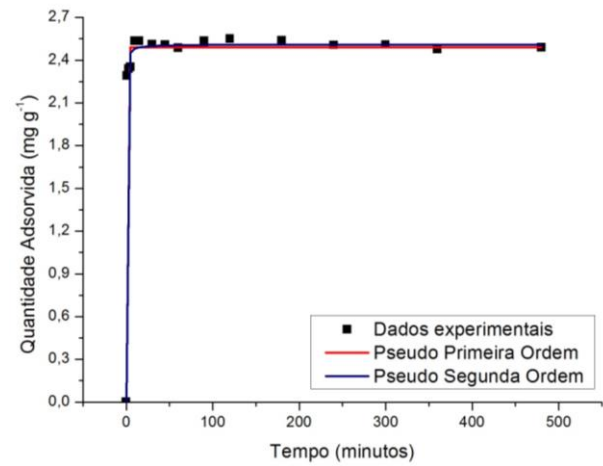
(a) pH 4,7; T 35 °C



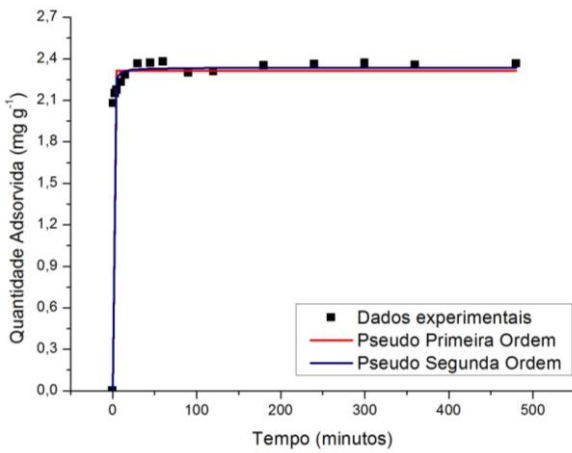
(b) pH 10,3; T 35 °C



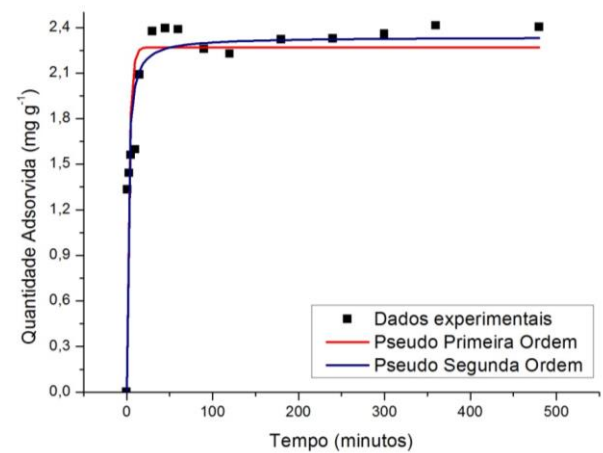
(c) pH 4,7; T 55 °C



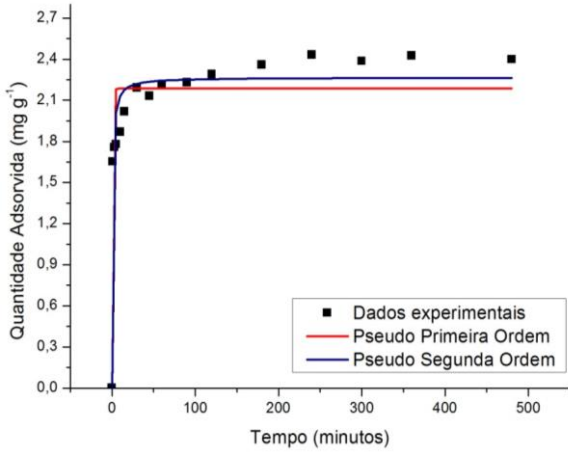
(d) pH 10,3; T 55 °C



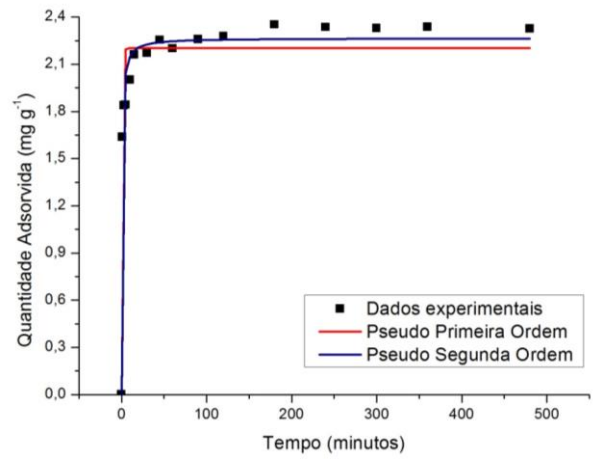
(e) pH 3,5; T 45 °C



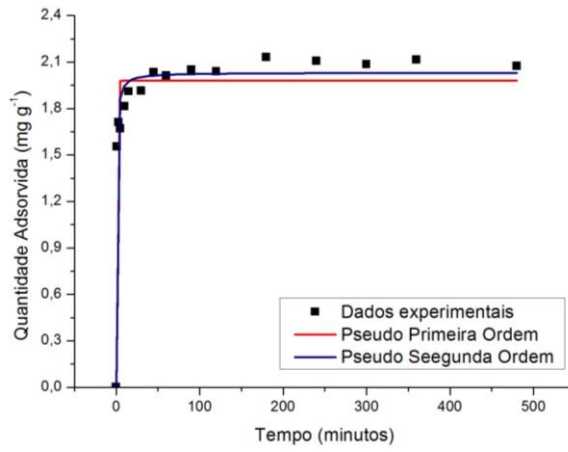
(f) pH 11,5; T 45 °C



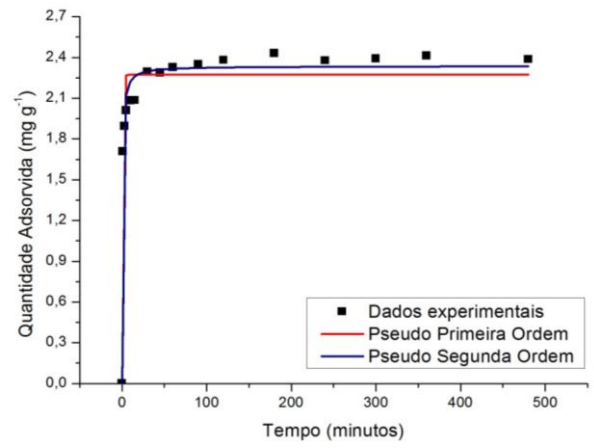
(g) pH 7,5; T 30 °C



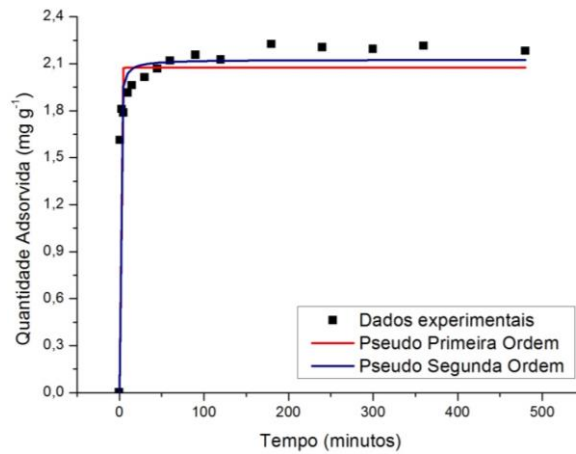
(h) pH 7,5; T 60 °C



(i) pH 7,5; T 45 °C



(j) pH 7,5; T 45 °C



(k) pH 7,5; T 45 °C

Fonte: Autoria própria (2018)

A adsorção foi verificada em todos os valores de pH estudados, inclusive em pH neutro e básico, diferentemente da adsorção com lodo *in natura* na qual não foi verificada remoção satisfatória nestes valores de pH (Figura 25 (a) a (k)).

Entretanto, embora seja possível observar eficiência da adsorção do corante em todos os valores de pH estudados, verificou-se que a maior quantidade adsorvida ocorreu em pH ácido, confirmando que a interação do corante em meio ácido, também é determinada pela quimissorção.

As eficiências médias de remoção do corante nos ensaios cinéticos com pH 3,5, 4,7, 11,5 e 7,0 foram de aproximadamente 91,30%, 92,73%, 74,66% e de 85,52%, respectivamente.

A adsorção ocorreu logo nos estágios iniciais até os 30 primeiros minutos e em seguida, a quantidade adsorvida aumentou até atingir o equilíbrio, no intervalo de 90 a 120 minutos, na maioria dos casos. O fato da adsorção ocorrer satisfatoriamente logo nos estágios iniciais indica alta afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

Isto ocorre pelo fato do lodo possuir sítios ativos vazios para o processo de adsorção, e com o decorrer do tempo, a quantidade destes sítios é reduzida, diminuindo a velocidade da reação (RIGOBELLO, 2012). Os dados experimentais se ajustaram tanto ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem quanto ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

O tempo de equilíbrio no presente estudo foi similar ao reportado por Silva et al. (2016) na adsorção de corante reativo azul em lodo de efluente têxtil, ativado termicamente nas temperaturas de 750 °C, 800 °C e 850 °C, respectivamente. Os autores analisaram a cinética de adsorção do corante nas concentrações de 20, 40 e 60 mg L<sup>-1</sup>, e observaram altas taxas de adsorção nos primeiros 25 minutos e o equilíbrio após 90 minutos para as soluções de 20 e 40 mg L<sup>-1</sup> e após 120 minutos para a solução de 60 mg L<sup>-1</sup>.

Na Tabela 13 são apresentados os coeficientes de correlação e os resultados dos parâmetros dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em pH 3,5; 4,7; 7,5; 10,3 e 11,5 para as amostras do lodo de esgoto pirolisado como adsorvente.

**Tabela 13 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do corante em lodo de esgoto pirolisado**

Amostra	Pseudo-Primeira Ordem						
	pH	Temp. (°C)	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	
Lodo Pirolisado	4,7	35	2,294 (0,023)	1,814 (0,233)	0,9788	0,00714	
	10,3	35	2,380 (0,025)	2,036 (0,312)	0,9758	0,00877	
	4,7	55	2,422 (0,025)	2,123 (0,336)	0,9762	0,00889	
	10,3	55	2,491 (0,017)	2,507 (0,319)	0,9899	0,00392	
	3,5	45	2,312 (0,019)	2,273 (0,317)	0,9842	0,00533	
	11,5	45	2,268 (0,080)	0,337 (0,078)	0,8263	0,07339	
	7,5	30	2,188 (0,060)	1,214 (0,343)	0,8598	0,04942	
	7,5	60	2,202 (0,044)	1,202 (0,247)	0,9209	0,02660	
	7,5	45	1,981 (0,038)	1,430 (0,305)	0,9249	0,02012	
	7,5	45	2,274 (0,043)	1,244 (0,244)	0,9287	0,02534	
	7,5	45	2,074 (0,038)	1,403 (0,280)	0,9327	0,01967	
	Pseudo-Segunda Ordem						
	pH	Temp. (°C)	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	
	4,7	35	2,326 (0,014)	1,804 (0,246)	0,9928	0,00243	
	10,3	35	2,412 (0,017)	2,010 (0,355)	0,9899	0,00362	
	4,7	55	2,458 (0,018)	2,104 (0,391)	0,9898	0,00381	
10,3	55	2,510 (0,013)	3,418 (0,664)	0,9948	0,00201		
3,5	45	2,336 (0,014)	2,737 (0,494)	0,9929	0,00238		
11,5	45	2,338 (0,061)	0,274 (0,066)	0,9168	0,03517		
7,5	30	2,267 (0,048)	0,703 (0,188)	0,9300	0,02467		
7,5	60	2,266 (0,023)	0,822 (0,145)	0,9719	0,00946		
7,5	45	2,032 (0,028)	1,129 (0,236)	0,9672	0,00879		
7,5	45	2,336 (0,029)	0,855 (0,148)	0,9743	0,00913		
7,5	45	2,126 (0,027)	1,095 (0,215)	0,9713	0,00837		

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão; X<sup>2</sup>: qui-quadrado  
 Fonte: Autoria própria (2018)

Apesar de ter sido satisfatória nos valores de pH avaliados, a adsorção foi mais eficiente em pH ácido em relação ao pH neutro e básico e resultados mais eficientes foram obtidos com a ativação térmica a 500 °C comparados ao lodo *in natura* (Tabela 13).

Desta forma, os melhores ajustes dos dados experimentais para remoção do corante com lodo de esgoto pirolisado foram observados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com maiores valores de quantidade adsorvida e coeficiente de correlação, independente do pH. Os maiores valores de R<sup>2</sup> obtidos foram em pH 3,5 a 45 °C (R<sup>2</sup> de 0,9929); pH 4,7 a 35 °C (R<sup>2</sup> de 0,9928) e R<sup>2</sup> de 0,9898 a temperatura de 55 °C.

Alguns autores propuseram modificações físicas e químicas nos adsorventes estudados, como Silva et al. (2016) verificaram que os parâmetros cinéticos para os

adsorventes nas três condições de concentração de corante estudadas (20, 40 e 60 mg L<sup>-1</sup>) ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem.

O estudo cinético foi realizado com corante reativo azul *Remazol Brilliant Blue R (RBBR)* em lodo de efluente de lavanderia industrial ativado fisicamente a 750 °C, permanecendo por agitação constante de até 4 horas.

Os ajustes realizados ao modelo de pseudo-segunda ordem apresentaram valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,97. Tal valor corrobora a informação que o modelo cinético ajustado indica adsorção cinética controlada por processo de quimissorção, envolvendo forças de valência do compartilhamento de elétrons entre moléculas de corantes e superfície do material adsorvente.

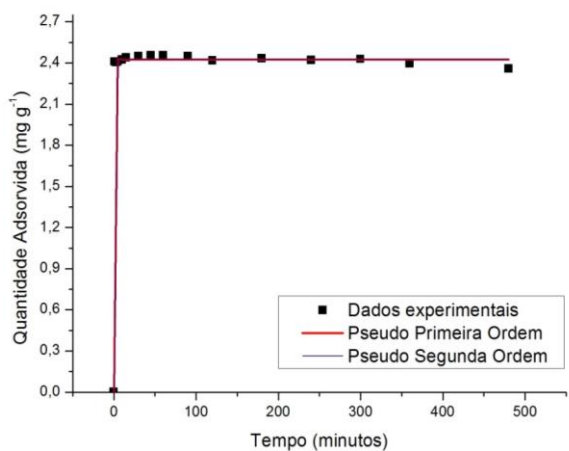
Kayranli (2011) estudou adsorção dos corantes (*Direct Blue 71, Violet Basic 16, Blue Acid 40*) em lodo à base de ferro obtido em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) e verificou que a cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com R<sup>2</sup> de 1,0, 0,9999 e 0,6915 para os corantes, respectivamente. O estudo cinético foi realizado em tempos de coleta entre 5 a 160 minutos, com solução de corante a pH 5,0, 20 °C e agitação constante em agitador orbital.

A partir da análise dos dados referentes ao qui-quadrado (X<sup>2</sup>), é possível verificar que não existiram diferenças significativas entre os dados na cinética de adsorção de corante no lodo pirolisado em relação aos diferentes valores de pH e temperatura analisados. Ou seja, visto que ao consultar a Tabela de Distribuição Qui-quadrado, a uma significância de 5% e em conformidade com os graus de liberdade, os resultados de X<sup>2</sup> obtidos, resultaram distantemente ao valor tabelado, e, portanto, pode-se concluir que não houveram diferenças significativas entre os dados analisados.

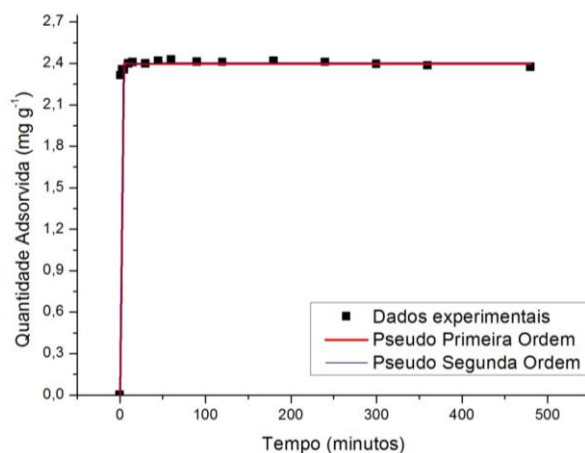
Os resultados dos ensaios cinéticos da adsorção do corante Vermelho Reativo 120 em amostras do lodo de esgoto funcionalizado com HNO<sub>3</sub> são apresentados na Figura 26 e na Tabela 14.



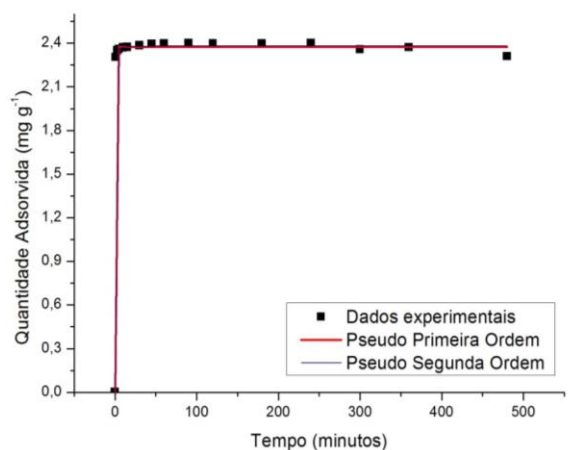
**Figura 26 - Cinética de adsorção de corante Vermelho Reativo 120 em lodo de esgoto funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  na concentração inicial de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  em diferentes valores de pH e temperatura**



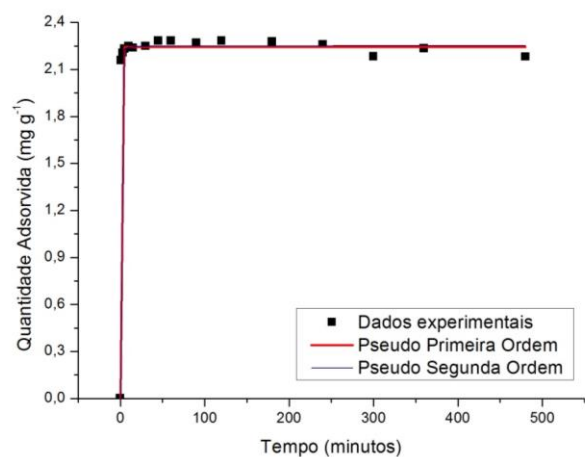
(a) pH 4,7; T 35 °C



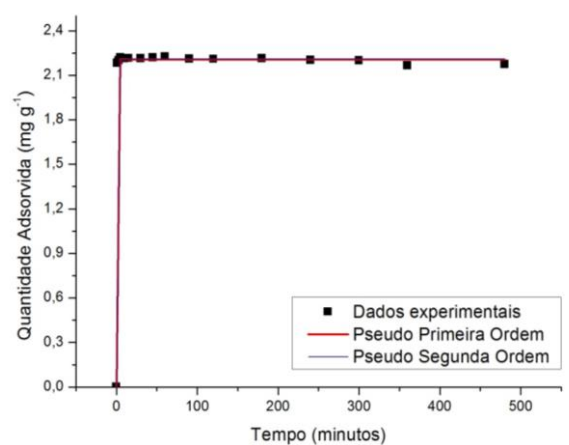
(b) pH 10,3; T 35 °C



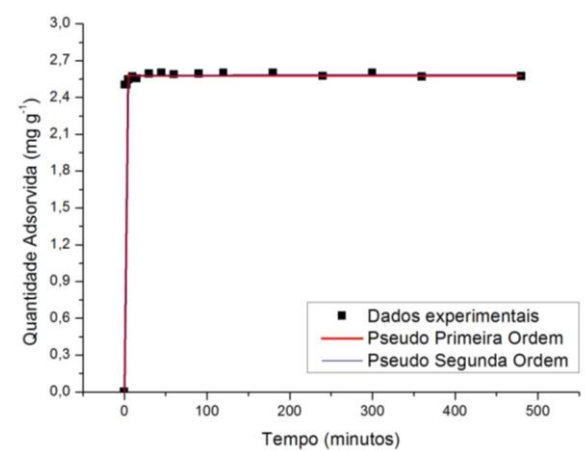
(c) pH 4,7; T 55 °C



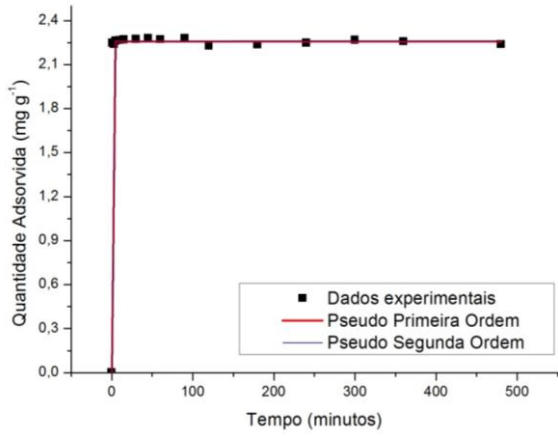
(d) pH 10,3; T 55 °C



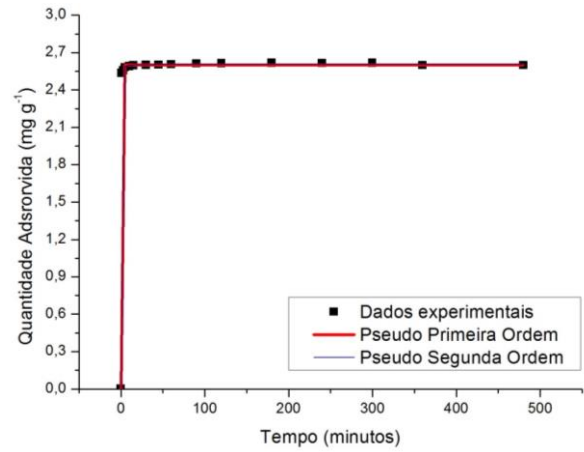
(e) pH 3,5; T 45 °C



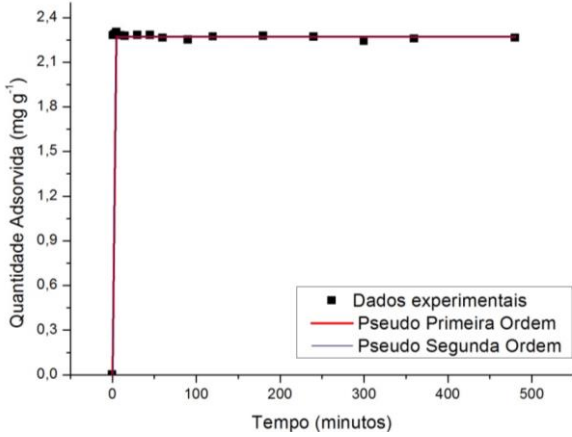
(f) pH 11,5; T 45 °C



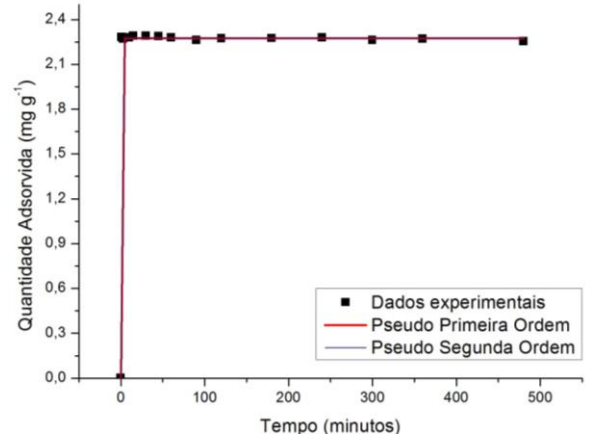
(g) pH 7,5; T 30 °C



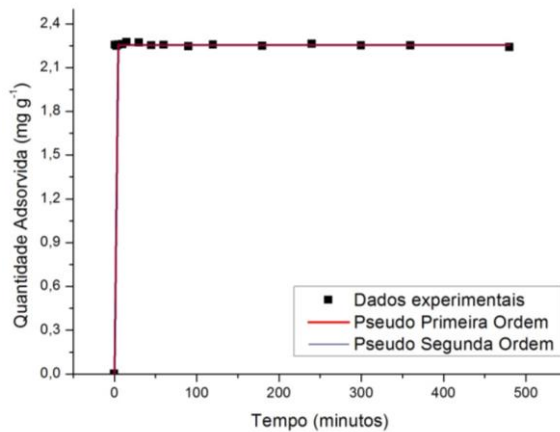
(h) pH 7,5; T 60 °C



(i) pH 7,5; T 45 °C



(j) pH 7,5; T 45 °C



(k) pH 7,5; T 45 °C

Fonte: Autoria própria (2018)

Através da análise dos dados obtidos nos ensaios cinéticos com as amostras do lodo de esgoto pirolisado seguido de ativação química com  $\text{HNO}_3$ , foi verificado que o processo de adsorção foi favorável e apresentou similaridade em todos os ensaios cinéticos realizados independente do pH e temperatura avaliados (Figura 26).

Neste caso, não houve diferença significativa na eficiência de remoção de corante em pH ácido, neutro ou básicos, uma vez que a adsorção ocorreu de maneira significativa em todos os valores de pH.

As eficiências médias de remoção do corante nos ensaios cinéticos com pH 3,5, 4,7, 11,5 10,0 a 10,3 e 7,5 foram de aproximadamente 96,32%, 96,90%, 96,48%, 92,21%, 96,81%.

Diferentemente das cinéticas apresentadas anteriormente com lodo de esgoto *in natura* e pirolisado, para o lodo funcionalizado com  $\text{HNO}_3$ , a adsorção ocorreu rapidamente desde os estágios iniciais, a partir de 10 a 15 minutos, e em seguida, o equilíbrio foi atingido e permaneceu constante até o final de 480 minutos. Logo, novamente o fato da adsorção ocorrer de maneira satisfatória nos tempos iniciais, corroborou a alta afinidade do adsorvente pelo adsorvato, ou seja, a ativação física seguida de ativação química contribuiu para que a eficiência na remoção do corante ocorresse mais rapidamente.

Os dados experimentais se ajustaram em ambos os modelos cinéticos estudados, e foi possível observar que as curvas apresentaram-se ajustadas nas mesmas configurações visivelmente, tanto para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem quanto no modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Figura 26).

Na Tabela 14 são apresentados os resultados dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem realizados com as amostras do lodo de esgoto funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  como adsorvente.

**Tabela 14 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do corante em lodo de esgoto funcionalizado com HNO<sub>3</sub>**

Amostra	Pseudo-Primeira Ordem						
	pH	Temp. (°C)	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	
Lodo Funcionalizado	4,7	35	2,424 (0,007)	5,170 (1,952)	0,9982	0,000658	
	10,3	35	2,367 (0,006)	3,349 (0,264)	0,9987	0,000456	
	4,7	55	2,376 (0,007)	3,496 (0,363)	0,9982	0,000628	
	10,3	55	2,245 (0,009)	3,245 (0,402)	0,9964	0,001140	
	3,5	45	2,206 (0,004)	4,546 (0,734)	0,9991	0,000269	
	11,5	45	2,576 (0,007)	3,559 (0,379)	0,9983	0,000705	
	7,5	30	2,258 (0,004)	5,343 (1,652)	0,9991	0,000289	
	7,5	60	2,599 (0,004)	3,688 (0,256)	0,9994	0,000255	
	7,5	45	2,273 (0,004)	1,802E <sup>6</sup> (-)	0,9993	0,000235	
	7,5	45	2,275 (0,003)	2,86E <sup>10</sup> (-)	0,9996	0,000111	
	7,5	45	2,255 (0,002)	9,414 (52,24)	0,9997	0,000823	
	Pseudo-Segunda Ordem						
	pH	Temp. (°C)	q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	
	4,7	35	2,425 (0,007)	50,797 (68,631)	0,9982	0,000645	
	10,3	35	2,403 (0,005)	9,666 (1,685)	0,9993	0,000261	
	4,7	55	2,381 (0,007)	12,280 (3,893)	0,9984	0,000551	
	10,3	55	2,250 (0,009)	10,106 (3,677)	0,9967	0,001040	
	3,5	45	2,207 (0,004)	53,504 (50,454)	0,9990	0,000283	
	11,5	45	2,583 (0,006)	9,534 (1,977)	0,9998	0,000383	
	7,5	30	2,259 (0,005)	76,365 (102,80)	0,9991	0,000286	
7,5	60	2,605 (0,003)	12,031 (1,565)	0,9997	0,000097		
7,5	45	2,273 (0,004)	6,797 E <sup>43</sup> (6,822E <sup>43</sup> )	0,9993	0,000235		
7,5	45	2,276 (0,004)	2,028E <sup>42</sup> (6,148E <sup>43</sup> )	0,9997	0,000113		
7,5	45	2,255 (0,002)	7,9849E <sup>30</sup> (3,22E <sup>41</sup> )	0,9997	0,000082		

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão; X<sup>2</sup>: qui-quadrado; (-) desvio padrão não obtido.

Fonte: Autoria própria (2018)

Na Tabela 14 é possível notar que a adsorção ocorreu de maneira semelhante para os dois modelos cinéticos, pois é verificada similaridade dos valores da quantidade adsorvida e do coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) para os experimentos realizados, independente do valor do pH.

Entretanto, nota-se que a velocidade de reação resultou superior às velocidades obtidas nos ajustes cinéticos realizadas com os outros adsorventes e há discrepâncias entre os dados obtidos.

Apesar da similaridade, os melhores ajustes dos dados experimentais para a remoção do corante com lodo de esgoto funcionalizado com HNO<sub>3</sub> podem ser observados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem com maiores valores de coeficiente de correlação independente do pH. Neste caso, diferentemente dos outros materiais adsorventes, o maior valor de R<sup>2</sup> obtido foi de 0,9998 em pH 11,5.

Madero et al. (2016) verificaram rápida adsorção dos corantes (Azul ácido 22; Marrom básico 1; Azul básico 12; e Vermelho básico 2) em amostra de lodo de esgoto magneticamente modificado com 93% da remoção nos primeiros 15 minutos de contato entre adsorvato e adsorvente em pH 3,5 e temperatura de 20 °C e tempo de equilíbrio de 60 minutos. Os resultados foram melhor ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem com  $R^2$  de 0,999 a 1,0 para a remoção dos corantes com concentrações iniciais de 55 mg L<sup>-1</sup> verificadas por meio da cinética com tempo de 0 a 140 minutos sob agitação constante.

Portanto, neste trabalho foi possível constatar que a ativação físico-química seguida de ativação química contribuiu para aumento da velocidade de remoção do corante e o lodo de esgoto foi um bom adsorvente alternativo. O lodo pirolisado e o lodo funcionalizado apresentaram melhor capacidade adsorvativa na remoção do corante em comparação ao lodo *in natura*.

Pela análise dos dados referentes ao qui-quadrado ( $X^2$ ), neste caso, também foi possível afirmar que, ao verificar com relação ao parâmetro  $X^2$ , não existiram diferenças significativas na cinética de adsorção de corante no lodo funcionalizado em relação às condições de pH e temperatura analisadas.

Na Tabela 15 são apresentados os parâmetros obtidos com os ajustes aos modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem para estudos de adsorção utilizando corantes e diferentes adsorventes.

É válido salientar que cada estudo apresenta resultados divergentes e individuais, uma vez que, vários aspectos influenciam no processo de adsorção, desde o corante utilizado, adsorvente estudado, concentração inicial da solução, pH, temperatura, dentre outros fatores.

Portanto, a capacidade máxima de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) é variável, além das constantes de velocidades das reações de adsorção ( $k_1$  e  $k_2$ ) também apresentarem valores individuais para cada reação entre adsorvente e adsorvato.

Entretanto, foi verificado na maioria dos estudos apresentados, que as cinéticas de adsorção foram melhores descritas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Observou-se melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, confirmado pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e quantidade adsorvida, caracterizando o processo como quimissorvativo, apesar de apresentar influência da fisissorção.

Tabela 15 - Pesquisas de adsorção de corante em diferentes adsorventes ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	Adsorvente	Adsorvato	Referência
<b>Pseudo Primeira-Ordem</b>	0,0167 (30 °C)	38,2	0,9038	Quitosana	Corante Reativo Vermelho 120	Murabak et al. (2016)
	0,0296 (40 °C)	38,3	0,9708			
	0,0326 (50 °C)	38,6	0,9754			
	0,353 ( $C_0$ : 20 $\text{mg L}^{-1}$ )	15,26	0,9206	Lodo de esgoto proveniente de lavanderia Industrial	Corante reativo Azul Brillhante Remazol R (RBBR)	Silva et al. (2016)
	0,144 ( $C_0$ : 40 $\text{mg L}^{-1}$ )	27,07	0,9393			
	0,120 ( $C_0$ : 60 $\text{mg L}^{-1}$ )	28,61	0,8670			
	0,072 (25 °C)	228	0,9960	Quitosana	Corante Reativo Vermelho 120	Demarchi et al. (2016)
	0,027 (35 °C)	240	0,9871			
	0,018 (45 °C)	485,6	0,9944			
	0,023 (55 °C)	551,7	0,9935			
	0,054 (22 °C)	22,60	0,864	Lodo proveniente de digestão anaeróbia de uma Estação de Tratamento de Águas residuais	Corante Vermelho do Congo	Rassol; Lee (2015)
	0,082 (35 °C)	42,88	0,794			
0,095 (50 °C)	48,41	0,883				
	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	Adsorvente	Adsorvato	Referência
<b>Pseudo Segunda-Ordem</b>	0,0017 (30 °C)	65,3	0,9996	Quitosana	Corante Reativo Vermelho 120	Murabak et al. (2016)
	0,0029 (40 °C)	65,2	0,9999			
	0,0031 (50 °C)	65,3	0,9999			
	0,035 ( $C_0$ : 20 $\text{mg L}^{-1}$ )	15,95	0,9738	Lodo de esgoto proveniente de lavanderia Industrial	Corante reativo Azul Brillhante Remazol R (RBBR)	Silva et al. (2016)
	0,007 ( $C_0$ : 40 $\text{mg L}^{-1}$ )	28,21	0,9858			
	0,005 ( $C_0$ : 60 $\text{mg L}^{-1}$ )	30,19	0,9450			
	0,00045 (25 °C)	251,67	0,999	Quitosana	Corante Reativo Vermelho 120	Demarchi et al. (2016)
	0,000081 (35 °C)	315	0,98164			
	0,0002 (45 °C)	697	0,99214			
	0,000028 (55 °C)	697,17	0,9892			
	0,013 (22 °C)	82,81	0,999	Lodo proveniente de digestão anaeróbia de uma Estação de Tratamento de Águas residuais	Corante Vermelho do Congo	Rassol; Lee (2015)
	0,0088 (35 °C)	81,97	0,999			
0,0083 (50 °C)	79,36	0,999				

### 5.3.2.1 Análise estatística do desempenho cinético na remoção de corante Vermelho Reativo 120 - Análise dos efeitos das variáveis e significância dos fatores na remoção do corante

O delineamento experimental e a variável resposta quanto à eficiência média de remoção do corante obtidos nos experimentos cinéticos são apresentados na Tabela 16.

No Apêndice A, é possível verificar os valores obtidos, individualmente, nos ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico para as remoções do corante nos intervalos de tempo pré-determinados, variando de 1 a 480 minutos.

Portanto, na Tabela 26, Tabela 27 e Tabela 28 do Apêndice A são apresentadas as eficiências de remoção para o LI, LP e LF, individual e respectivamente.

**Tabela 16 - Fatores experimentais e variável resposta**

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas		Eficiência de remoção Variável resposta (%)		
	pH	T (°C)	pH	T (°C)	LI	LP	LF
	1	-1	-1	4,7	35	18,92 (2,84)*	91,99 (5,13)
2	+1	-1	10,3	35	10,31 (6,97)	88,75 (4,56)	92,42 (1,17)
3	-1	+1	4,7	55	23,31 (3,93)	93,46 (4,61)	96,89 (1,24)
4	+1	+1	10,3	55	2,92 (3,53)	91,69 (3,02)	92,00 (1,69)
5	-1,414	0	3,5	45	28,83 (5,40)	91,30 (3,73)	96,32 (0,76)
6	+1,414	0	11,5	45	10,42 (6,01)	74,66 (14,12)	96,48 (1,22)
7	0	-1,414	7,5	30	10,41 (2,43)	83,37 (10,31)	96,59 (0,75)
8	0	+1,414	7,5	60	7,43 (4,71)	86,26 (8,88)	97,78 (0,90)
9	0	0	7,5	45	8,40 (3,26)	86,78 (8,56)	96,62 (0,63)
10	0	0	7,5	45	8,85 (3,30)	85,49 (7,95)	96,57 (0,43)
11	0	0	7,5	45	8,61 (3,13)	85,69 (7,82)	96,49 (0,40)

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; T: temperatura (\*Desvio padrão); Variáveis respostas (%): média de eficiência das cinéticas realizadas.

Fonte: Autoria própria (2018)

É possível observar na Tabela 16 maior eficiência de remoção do corante utilizando o lodo *in natura* no ensaio 5 com pH 3,5 e temperatura 45 °C (28,83%), e menor eficiência no ensaio 4 em pH 10,3 e temperatura 55 °C (2,92%).

Em relação ao lodo pirolisado, maior eficiência de remoção foi verificada no ensaio 3 em pH 4,7 e temperatura 55 °C (93,46%) e a menor eficiência no ensaio 6 em pH 11,5 e temperatura 45 °C (74,66%).

Por fim, não foram constatadas diferenças significativas na eficiência de remoção do corante com lodo funcionalizado com as variações impostas de pH e temperatura. A maior eficiência de remoção foi observada em pH 7,5 e temperatura 60 °C (97,78%) e a menor no ensaio 4 em pH 10,3 e 55 °C (92%).

Os efeitos estimados para remoção do corante utilizando os materiais adsorventes são apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17 - Efeitos estimados para a remoção de corante**

	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão <sup>1</sup>	T	p-valor	Erro Padrão <sup>2</sup>
Lodo <i>in natura</i>	Média/Intercepto	13,5284	0,4207	32,1593	0,0000	0,4207
	pH (L)	-10,3324	0,6114	-16,8978	0,0000	0,3057
	pH (Q)	14,7712	0,6790	21,7538	0,0000	0,3395
	Temp (L)	-0,4485	0,5609	-0,7995	0,4267	0,2805
	Temp (Q)	0,7623	0,6240	1,2217	0,2260	0,3120
	pH x Temp	-6,7010	0,7662	-8,7460	0,0000	0,3831
Lodo Pirolisado	Média/Intercepto	93,1965	0,5845	159,4493	0,0000	0,5845
	pH (L)	-6,2422	0,4148	-15,0477	0,0000	0,2074
	pH (Q)	-2,4867	0,6962	-3,5716	0,0007	0,3481
	Temp (L)	0,4305	0,4641	0,9276	0,3576	0,2321
	Temp (Q)	2,6088	0,7358	3,5456	0,0008	0,3679
	pH x Temp	0,2439	0,5567	0,4382	0,6629	0,2784
Lodo Funcionalizado	Média/Intercepto	96,5340	0,1184	814,9152	0,0000	0,1184
	pH (L)	-3,5747	0,2366	-15,1070	0,0000	0,1183
	pH (Q)	-2,4819	0,2307	-10,7549	0,0000	0,1154
	Temp (L)	1,3456	0,2340	5,7680	0,0000	0,1170
	Temp (Q)	0,5780	0,2116	2,7320	0,0082	0,1058
	pH x Temp	-0,4823	0,3556	-1,3562	0,1801	0,1778

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

Fonte: Autoria própria (2018)



É possível observar que na remoção do corante com lodo *in natura*, somente os fatores pH linear (L), pH quadrático (Q) e a interação entre o pH e temperatura (pH x Temperatura) exerceram efeitos significativos ao nível de 5% de significância para remoção de corante, pois apresentaram p-valores menores que 0,05.

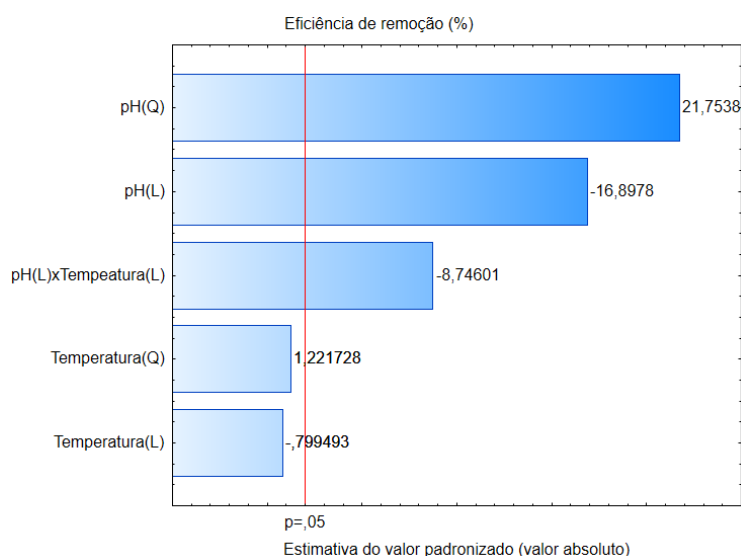
Com o lodo pirolisado, foram notados efeitos significativos para pH linear (L), pH quadrático (Q) e temperatura quadrática (Q), uma vez que apresentaram p-valores inferiores a 0,05.

Para o lodo funcionalizado, todos os fatores, exceto a interação entre pH e temperatura (pH x temperatura), exerceram efeitos significativos no processo de remoção do corante.

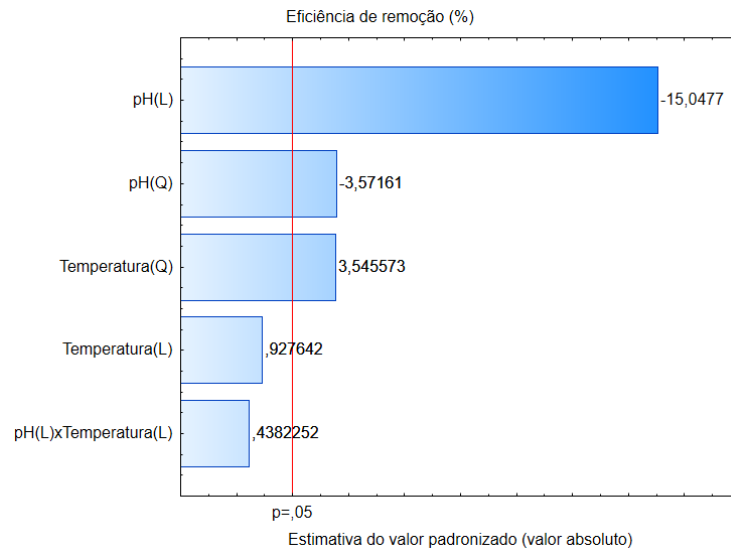
Portanto, no caso do adsorvente lodo *in natura*, os fatores temperatura linear e quadrática (L e Q), individualmente, não influenciaram direta e significativamente na remoção do corante. Para o lodo pirolisado, a temperatura quadrática (Q) e a interação entre pH e temperatura (pH x temperatura) não apresentaram influência significativa na remoção do corante e para o lodo funcionalizado a interação pH e temperatura (pH x temperatura) também não foi significativa, pois os valores do p-valor resultaram superiores ao nível de confiança de 95%.

Os gráficos de Pareto, nos quais estão ilustradas as significâncias dos fatores na remoção de corante com os diferentes adsorventes, são apresentados na Figura 27.

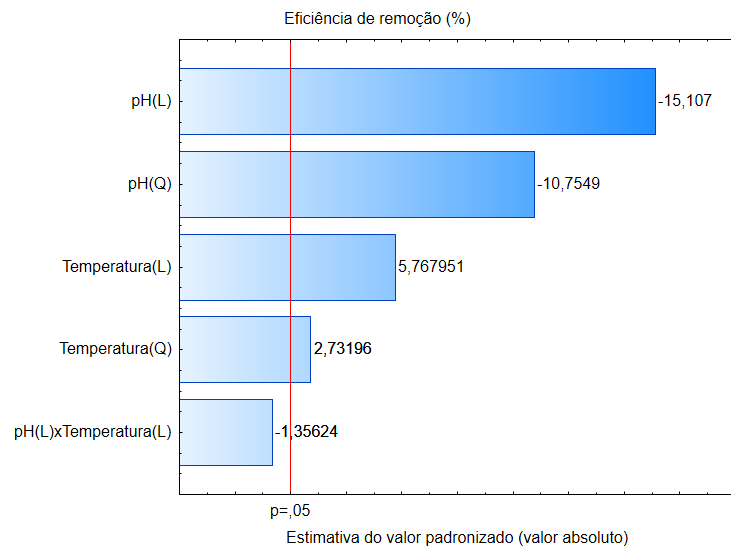
**Figura 27 - Gráfico de Pareto para remoção de corante com (a) lodo *in natura*, (b) lodo pirolisado e c) lodo funcionalizado**



(a) Gráfico de Pareto para o lodo *in natura*



(b) Gráfico de Pareto para o lodo pirrolisado



(c) Gráfico de Pareto para o lodo funcionalizado

Fonte: Autoria própria (2018)

Na Figura 27 é possível visualizar os efeitos lineares, quadráticos e da interação das variáveis estudadas. As significâncias das variáveis da Tabela 17 são corroboradas pelos gráficos de Pareto nos quais também foram consideradas significativas as variáveis com p-valor menor que 0,05. Todas as colunas horizontais que representam os efeitos são consideradas significativas, situadas à direita da linha vermelha vertical  $p$  de 0,05.

Na Figura 27 (a) do lodo *in natura* foi observado que o pH quadrático e linear foram as variáveis de maior influência no processo de adsorção do corante.

Entretanto, a interação entre o pH e a temperatura também apresentaram influências significativas.

Para o lodo pirolisado (Figura 27 (b)), notou-se mesmo comportamento para o lodo *in natura* em relação ao pH linear e quadrático. Neste caso, a temperatura quadrática também apresentou influência significativa e a interação entre pH e temperatura encontram-se situados anteriormente à linha vermelha vertical, portanto, a interação foi considerada não significativa.

Para o lodo funcionalizado (Figura 27 (c)), os valores de pH e de temperatura, lineares e quadráticos tiveram influências significativas ao processo. O fator de interação entre pH e temperatura resultou inferior ao nível de 95% de confiança, e portanto foi considerado não significativo.

As análises de variância (ANOVA) para adsorção dos materiais adsorventes são apresentadas na Tabela 18. Foram desconsiderados os fatores não significativos nas aplicações da ANOVA (Tabela 19) para a posterior elaboração dos modelos matemáticos de regressão para as variáveis respostas - eficiência de remoção do corante.

**Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do corante RR 120**

Variável resposta (%)	Material	Fonte de variação	SQ	G	QM	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Eficiência de remoção (%)	LI	Regressão (modelo)	3210,44	3	1701,49	457,324	2,735	167,236
		Resíduo	267,878	72	3,72053			
		Total	5104,46	75				
	LP	Regressão (modelo)	627,076	3	324,674	138,399	2,764	50,065
		Resíduo	136,064	58	2,34592			
		Total	974,023	61				
	LF	Regressão (modelo)	153,817	4	51,839	130,146	2,523	51,584
		Resíduo	24,297	61	0,3983			
		Total	207,358	65				

Legenda: SQ – Soma quadrática; G – grau de liberdade; QM – Quadrado médio; F<sub>cal</sub> – distribuição de Fisher calculada; F<sub>tab</sub> – distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade.

Como a estatística dos dados foi analisada a 5% de significância, foi utilizada a tabela unilateral da distribuição F de Fisher a 5%, cruzando os dados dos graus de liberdade da regressão e do resíduo, individualmente, para cada adsorvente.

Na Tabela 18 é possível verificar a significância do modelo de regressão para adsorção, tendo em vista que os valores de  $F_{cal}$  são maiores que os valores de  $F_{tab}$  ( $F_{cal} = 457,324 > F_{tab} = 2,735$ ;  $F_{cal} = 138,399 > F_{tab} = 2,764$ ;  $F_{cal} = 130,146 > F_{tab} = 2,523$ , respectivamente para LI, LP e LF).

A partir dos resultados obtidos com os efeitos estimados, foi possível elaborar o modelo codificado (Tabela 20) da adsorção do corante no LI, LP e LF.

**Tabela 19 - Análise de variância para obtenção dos modelos matemáticos**

	<b>Parâmetros</b>	<b>Efeitos</b>	<b>Erro Padrão<sup>1</sup></b>	<b>T</b>	<b>p-valor</b>
<b>Lodo <i>in natura</i></b>	Média/Intercepto	13,8694	0,3107	44,6323	0,0000
	pH (L)	-5,1701	0,3051	-16,9439	0,0000
	pH (Q)	7,2973	0,3292	22,1678	0,0000
	Temp (L)	-	-	-	-
	Temp (Q)	-	-	-	-
	pH x Temp	-3,2394	0,3526	-9,1865	0,0000
<b>Lodo Pirolisado</b>	Média/Intercepto	93,1966	0,5789	160,9874	0,0000
	pH (L)	-3,1514	0,2025	-15,5635	0,0000
	pH (Q)	-1,2396	0,3447	-3,5960	0,0007
	Temp (L)	-	-	-	-
	Temp (Q)	1,2589	0,3612	3,4856	0,0009
	pH x Temp	-	-	-	-
<b>Lodo Funcionalizado</b>	Média/Intercepto	96,5340	0,1193	809,3656	0,0000
	pH (L)	-1,7994	0,1188	-15,1487	0,0000
	pH (Q)	-1,2199	0,1150	-10,5975	0,0000
	Temp (L)	0,5887	0,0989	5,9504	0,0000
	Temp (Q)	0,3142	0,1049	2,9952	0,0039
	pH x Temp	-	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2018)

Para gerar os modelos de regressão, não foram considerados os fatores não significativos ( $p\text{-valor} > 0,05$ ). Portanto, a partir dos coeficientes obtidos na ANOVA e

dos efeitos estimados, foi possível gerar os modelos preditos e observar que os modelos codificados foram expressos em equações de 2ª ordem (Tabela 20).

**Tabela 20 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) das variáveis respostas**

<b>Amostra</b>	<b>Modelo de Regressão</b>	<b>R<sup>2</sup> (%)</b>
<b>Lodo <i>in natura</i></b>	13,87 - 5,17 pH + 7,30 pH <sup>2</sup> - 3,24 (pH x T)	94
<b>Lodo pirolisado</b>	93,20 - 3,15 pH - 1,24 pH <sup>2</sup> + 1,26 T <sup>2</sup>	86
<b>Lodo funcionalizado</b>	96,53 - 1,80 pH - 1,22 pH <sup>2</sup> + 0,59 T + 0,31 T <sup>2</sup>	88

Fonte: Autoria própria (2018)

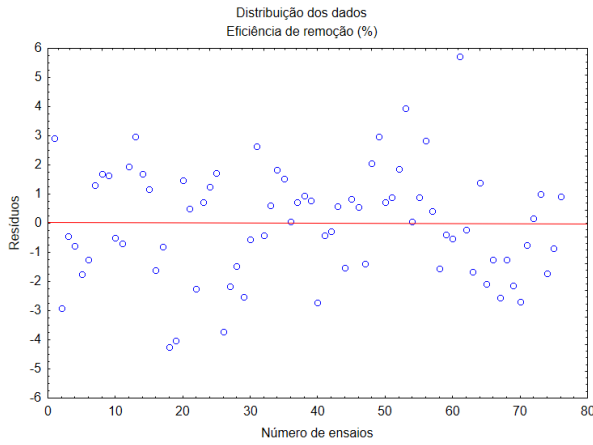
Os valores dos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) dos modelos estatísticos foram de 0,94 para o modelo utilizando lodo *in natura*, 0,86 para o modelo com lodo pirolisado e 0,88 para o lodo funcionalizado, indicando que 94%, 86% e 88% das variações nas eficiências de remoção do corante com lodo *in natura*, lodo pirolisado e lodo funcionalizado, respectivamente, são explicadas pelos modelos matemáticos apresentados.

Para verificar e corroborar a validade dos modelos de regressão foram realizadas verificações da distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal em função das variáveis respostas (Figura 28 (a), (b) e (c)).

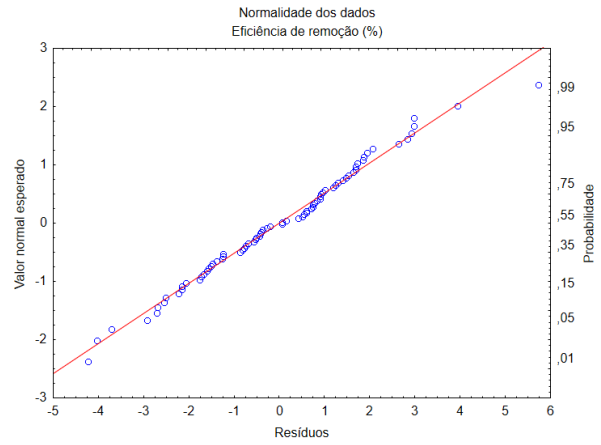
Na Figura 28 é apresentada a distribuição aleatória dos resíduos em razão do número de ensaios para remoção de corante, indicando que os erros são igualmente distribuídos e independentes nos ensaios com lodo de esgoto *in natura*, pirolisado e funcionalizado.

Nos gráficos de normalidade dos dados (Figura 28) são observados ajustes adequados na probabilidade normal dos resíduos. Isto pode ser justificado pelo fato dos valores se apresentarem próximos das retas para todos os materiais adsorventes em estudo. Desta maneira, as exigências estatísticas dos modelos de regressão foram atendidas.

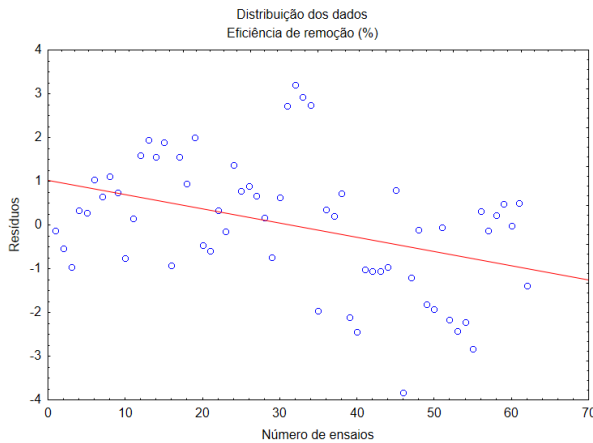
**Figura 28 - Distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis respostas para remoção de corante com a) lodo *in natura*, b) lodo pirolisado e c) lodo funcionalizado**



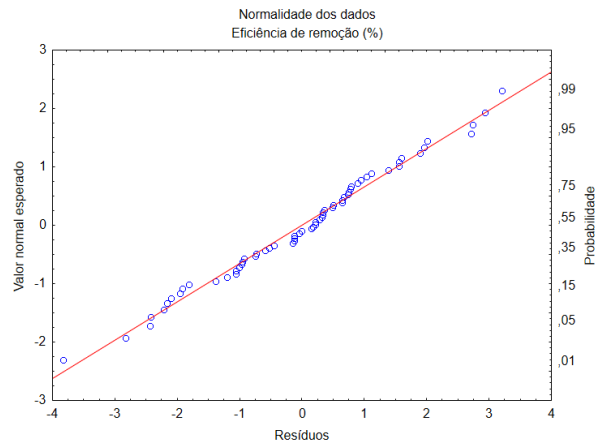
(a) Resíduos *versus* número de ensaios – LI



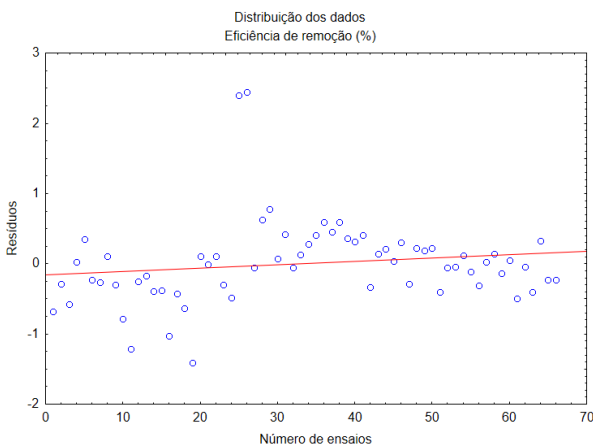
(a) Normalidade dos resíduos – LI



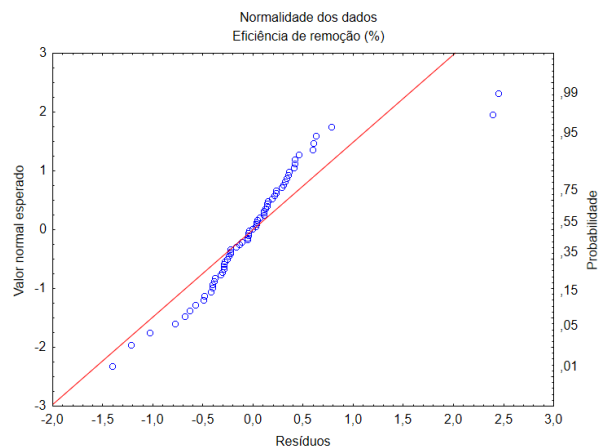
(b) Resíduos *versus* número de ensaios – LP



(b) Normalidade dos resíduos – LP



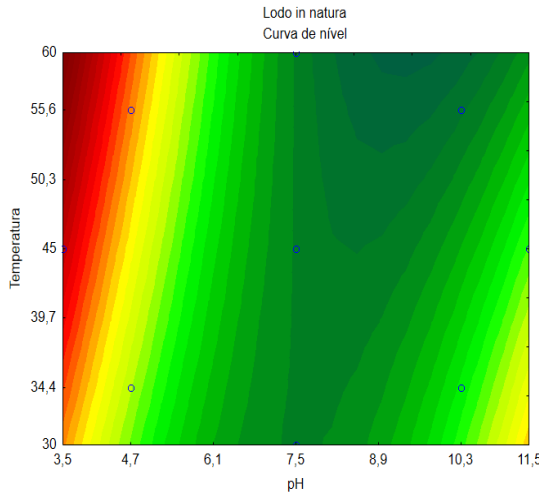
(c) Resíduos *versus* número de ensaios – LF



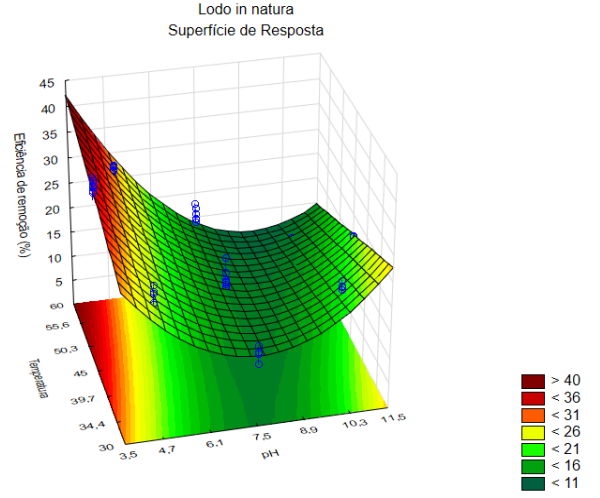
(c) Normalidade dos resíduos – LF

Para as variáveis respostas, foram construídas superfícies de resposta e curvas de nível geradas com base nos modelos de regressão anteriormente apresentados (Figura 29).

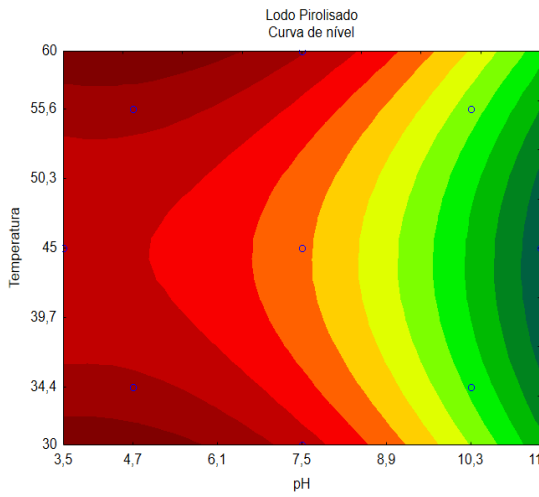
**Figura 29 - Curvas de nível e Superfícies de resposta para as eficiências de remoção de corante com: (a) lodo *in natura*, (b) lodo pirolisado e c) lodo funcionalizado**



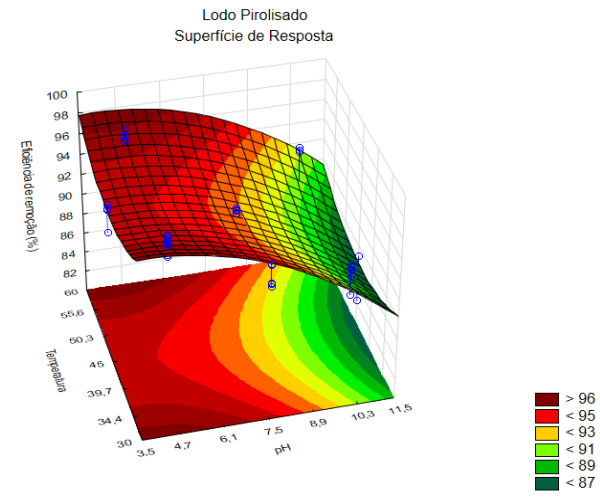
(a) Superfície de Resposta – LI



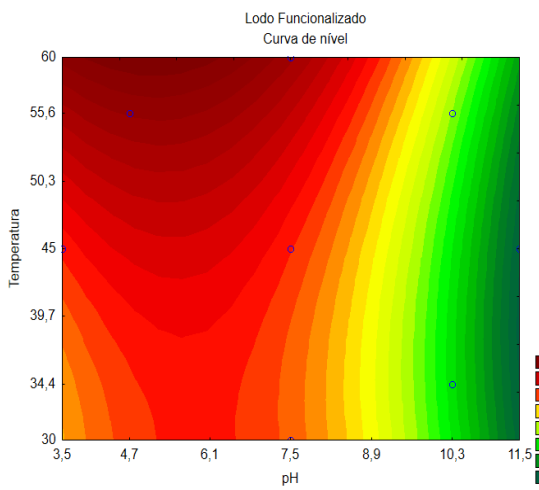
(a) Curva de nível – LI



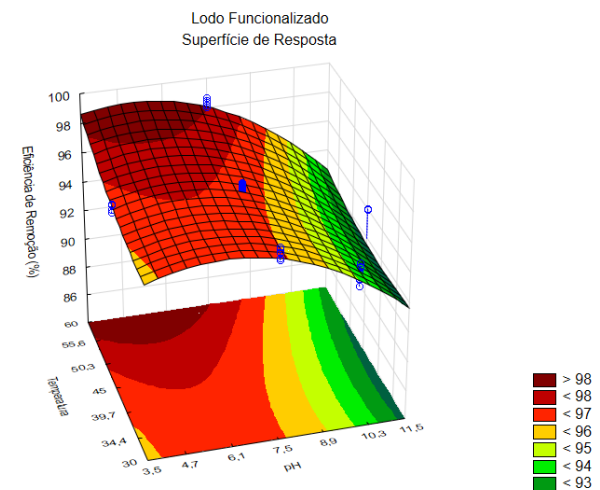
(b) Superfície de Resposta – LP



(b) Curva de nível – LP



(c) Superfície de Resposta – LF



(c) Curva de nível – LF

Fonte: Autoria própria (2018)

É possível observar a combinação ótima (pH x temperatura) para cada variável resposta dos materiais analisados e verificar região ótima para as eficiências de remoção do corante.

Os pontos situados nas áreas vermelhas escuras representam melhores resultados na remoção do corante (superior a 36% para lodo *in natura*, a 95% para o lodo pirolisado e a 97% para o lodo funcionalizado) e os pontos localizados nas áreas amarelas ou verdes possuem resultados menos satisfatórios (11 a 25% para lodo *in natura*, 87 a 93% para lodo pirolisado e 92 a 95% para o lodo funcionalizado).

É possível perceber que as maiores eficiências de remoção foram obtidas a partir do pH de 3,5 a aproximadamente 4,7 e temperaturas de 45 °C a 60 °C utilizando lodo de esgoto *in natura* como adsorvente. As menores eficiências foram notadas na faixa de pH de 7,5 a 10,3 e temperatura de 50,3 °C a 60 °C.

Em relação a remoção do corante com lodo pirolisado, as maiores eficiências foram observadas nas faixas de pH de 3,5 a 7,0 e temperatura de 30 °C a 34,4 °C e 55,6 °C a 60 °C. As menores eficiências de remoção foram verificadas na faixa de pH de 9,5 a 11,5.

Em relação à remoção de corante com lodo funcionalizado, as maiores eficiências de remoção foram obtidas na faixa de pH de 3,5 a 7,5 com temperaturas superiores a 50 °C. Por outro lado, as menores eficiências foram observadas na faixa de pH de 9,5 a 11,5 para todas as temperaturas analisadas.

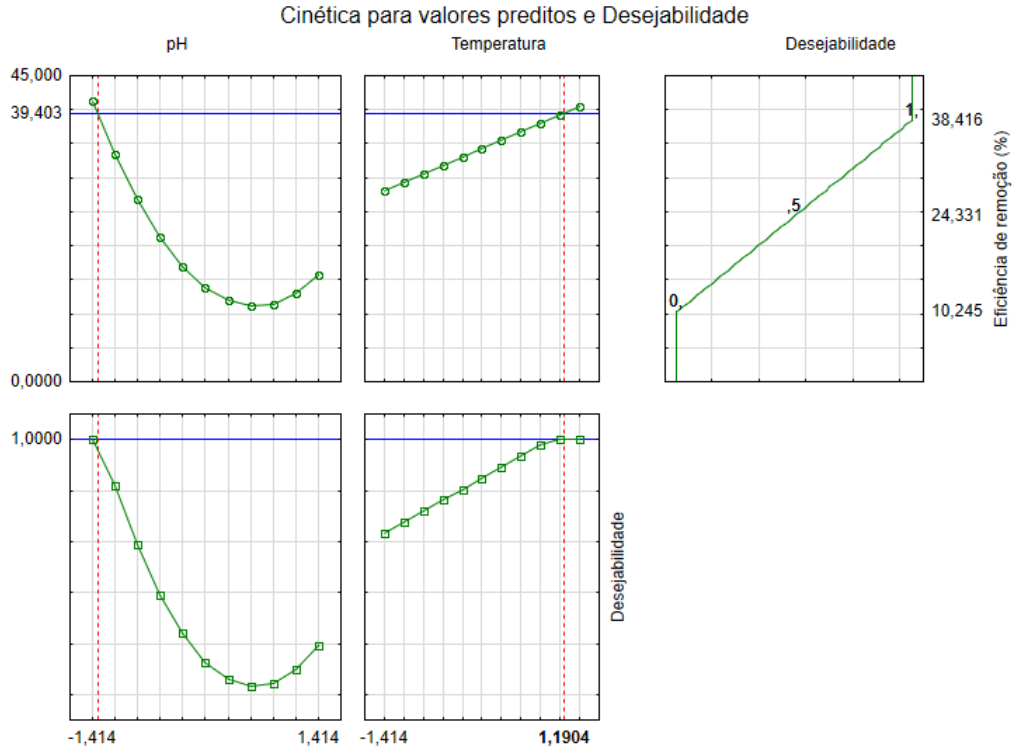
#### 5.3.2.2 Validação dos modelos de regressão

A validação dos modelos foi realizada com a condição ótima verificada no ensaio de desejabilidade, no qual os valores das eficiências de remoção são correlacionados para obter a condição ótima do par pH - temperatura dentre os ensaios cinéticos. Com esta correlação, os valores são analisados de forma coletiva (agrupado), de uma única vez.

Na Figura 30, Figura 31 e Figura 32 são apresentados os ensaios de desejabilidade e os valores codificados do pH e temperatura para os adsorventes *in natura*, pirolisado e funcionalizado, respectivamente.

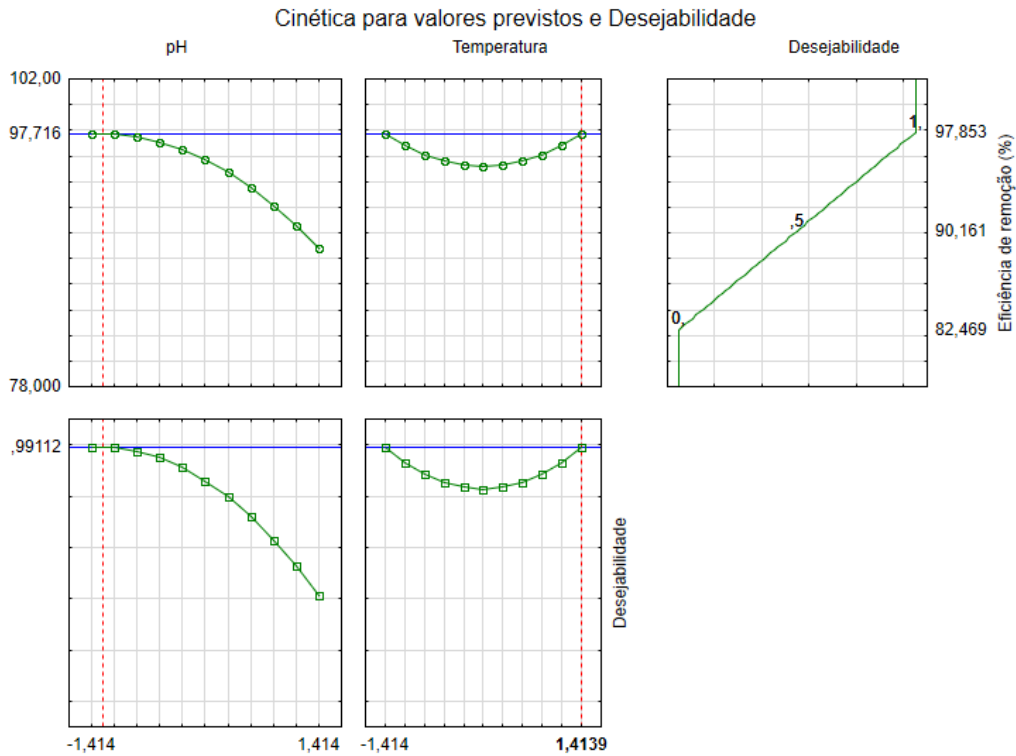


**Figura 30 - Desejabilidade do planejamento estatístico do lodo *in natura* para obtenção da condição ótima da adsorção**



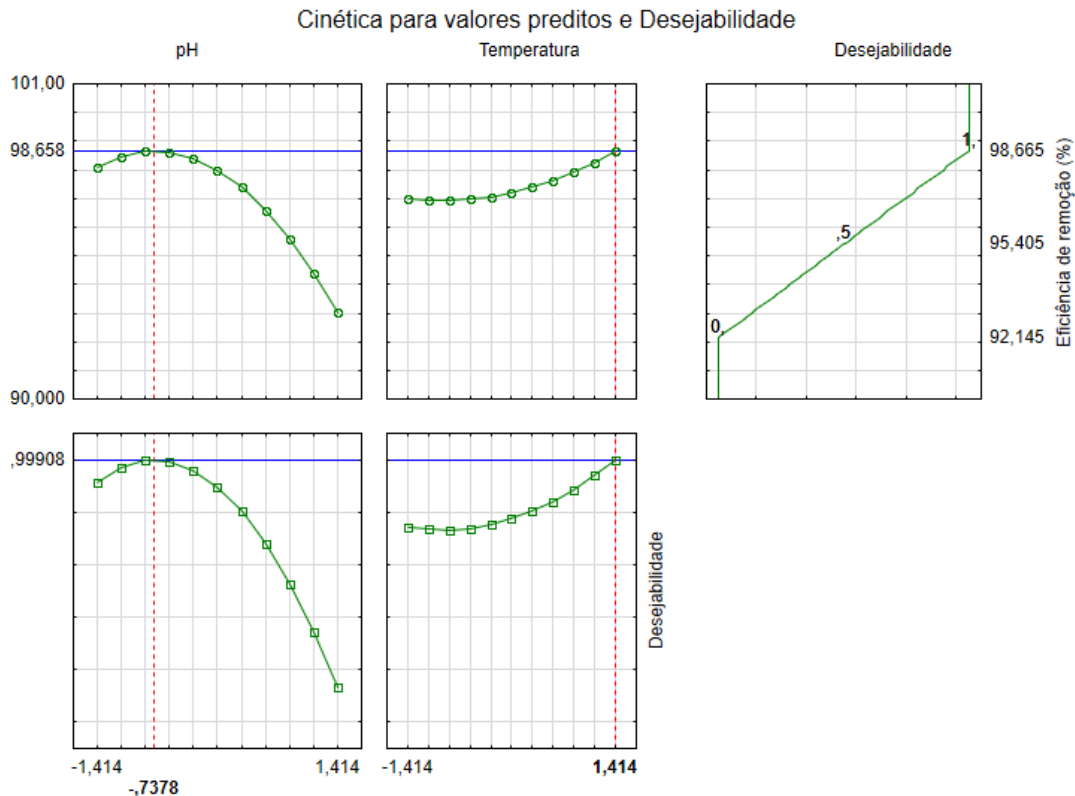
Obs.: Todos os dados dos gráficos acima estão codificados.

**Figura 31 - Desejabilidade do planejamento estatístico do lodo pirolisado para obtenção da condição ótima da adsorção**



Obs.: Todos os dados dos gráficos acima estão codificados.

**Figura 32 - Desejabilidade do planejamento estatístico do lodo funcionalizado para obtenção da condição ótima da adsorção**



Na Figura 30, Figura 31 e Figura 32 é possível observar um conjunto de linhas verdes, azuis e vermelhas. As linhas com pontos verdes indicam o conjunto de dados analisados, ou seja, os valores de eficiências analisados conjuntamente; a linha azul indica o ponto ótimo de cada variável e a linha vermelha tracejada representa o ponto de melhor desempenho para as variáveis, considerada a condição ótima.

Desta maneira, a condição ótima verificada para o lodo *in natura* foi obtida nos valores codificados de pH -1,414 e temperatura 1,1904, ou seja, pH de 3,5 e temperatura de 57,6 °C. Para o lodo pirolisado, a condição ótima foi de pH -1,414 e temperatura 1,414, ou seja, pH de 3,5 e temperatura de 60 °C. A condição ótima para o lodo funcionalizado foi de pH codificado em -0,7378 e temperatura de 1,414, ou seja, valores descodificados de pH 5,4 e temperatura de 60 °C.

As condições ótimas obtidas foram analisadas experimentalmente em laboratório, para comparação dos valores experimentais com os valores preditos calculados com base nos modelos estatísticos.

Na Tabela 21 são apresentados os valores preditos calculados a partir dos modelos, assim como a condição ótima obtida pela análise de desejabilidade.

**Tabela 21 - Valores preditos e calculados nos modelos de regressão**

	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas		Eficiência de remoção		
	Respostas calculadas no modelo (%)					[Valor experimental encontrado %]	
	pH	T (°C)	pH	T (°C)	LI	LP	LF
1	-1	-1	4,7	35	22,93 [18,92]	93,85 [91,99]	93,84 [96,92]
2	+1	-1	10,3	35	19,07 [10,31]	87,55 [88,75]	90,24 [92,42]
3	-1	+1	4,7	55	29,41 [23,31]	93,85 [93,46]	95,02 [96,89]
4	+1	+1	10,3	55	12,59 [2,92]	87,55 [91,69]	91,42 [92,00]
5	-1,414	0	3,5	45	35,61 [28,83]	95,17 [91,30]	93,64 [96,32]
6	+1,414	0	11,5	45	20,99 [10,42]	86,27 [74,66]	88,55 [96,48]
7	0	-1,414	7,5	30	13,70 [10,41]	90,68 [83,37]	93,33 [96,59]
8	0	+1,414	7,5	60	13,70 [7,43]	90,68 [86,26]	94,99 [97,78]
9	0	0	7,5	45	13,70 [8,40]	93,20 [86,78]	93,53 [96,62]
10	0	0	7,5	45	13,70 [8,85]	93,20 [85,49]	93,53 [96,57]
11	0	0	7,5	45	13,70 [8,61]	93,20 [85,69]	93,53 [96,49]
12*	-1,414	1,1904	3,5	57,6	41,06 [37,07]	-	-
13**	-1,414	1,414	3,5	60	-	97,69 [94,01]	-
14***	-0,7378	1,414	5,4	60	-	-	98,64 [94,46]

Legenda: \*Condição ótima obtida pela desejabilidade para lodo *in natura*; \*\*Condição ótima encontrada pela desejabilidade para lodo pirolisado; \*\*\*Condição ótima encontrada pela desejabilidade para o lodo funcionalizado; [Valor experimental encontrado em laboratório (%), anteriormente apresentado na Tabela 14].

Fonte: Autoria própria (2018)

Os valores mais próximos preditos pelos modelos em relação aos experimentais para a variável resposta - eficiência de remoção do corante com lodo *in natura*, o que pode ser justificado pelo maior valor do R<sup>2</sup> deste modelo (Tabela 20), ou seja, quanto maior o valor de R<sup>2</sup>, deseja-se que mais próximo o modelo estará dos dados experimentais.

Assim como foram realizadas para as condições ótimas, quaisquer outros valores pertencentes à faixa de pH de 3,5 a 11,5 e temperatura de 30 °C a 60 °C podem ser calculados pelos modelos, e não somente os testados neste trabalho.

Os ensaios 12, 13 e 14 apresentados na Tabela 21 representaram a condição

ótima encontrada pela desejabilidade para o lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado, respectivamente. Nestes ensaios os valores preditos calculados pelos modelos foram de 41,06% para lodo *in natura*, 97,69% para lodo pirolisado e 98,64% para lodo funcionalizado, e os valores experimentais foram de 37,07%, 94,01% e 94,46%, respectivamente.

Os resultados obtidos indicaram validação do modelo e possibilitaram utilizar o DCCR para estimar a realização de condições experimentais, ajustar as superfícies de respostas com termos quadráticos, otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo, além de estabelecer as condições desejadas.

Portanto, concluiu-se na análise estatística e de desejabilidade, que as remoções de corante apresentam-se otimizadas nas condições específicas obtidas para cada material.

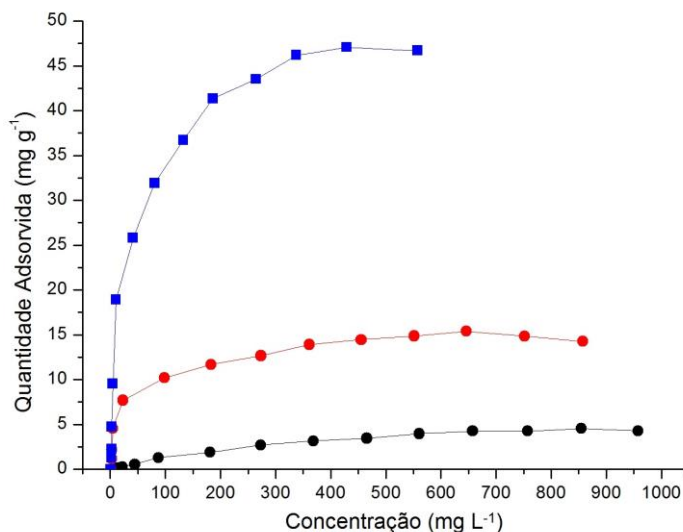
A partir disso, os ensaios de isoterma e termodinâmica foram realizados com base nos resultados de desejabilidade para cada adsorvente, ou seja, para o lodo *in natura* com pH 3,5 e temperatura 57,6 °C, para o lodo pirolisado com pH 3,5 e temperatura de 60 °C e para o funcionalizado, pH 5,4 e temperatura de 60 °C.

### 5.3.3 Investigação da Capacidade Adsorptiva - Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção representam o equilíbrio entre a quantidade adsorvida de corante no adsorvente *in natura*, pirolisado e funcionalizado a temperatura de 57,6 °C, 60 °C e 60 °C, respectivamente para os adsorventes e tempo de contato de 180 minutos (tempo de equilíbrio obtido pelos ensaios cinéticos).

Na Figura 33 são ilustradas as isotermas de adsorção do corante com LI, LP e LF, nas condições de pH e temperatura mencionadas posteriormente.

**Figura 33 - Isoterma de adsorção relacionando quantidade adsorvida versus concentração para: (●) lodo *in natura*; (●) lodo pirolisado e (■) lodo funcionalizado com HNO<sub>3</sub>**



Fonte: Aatoria própria (2018)

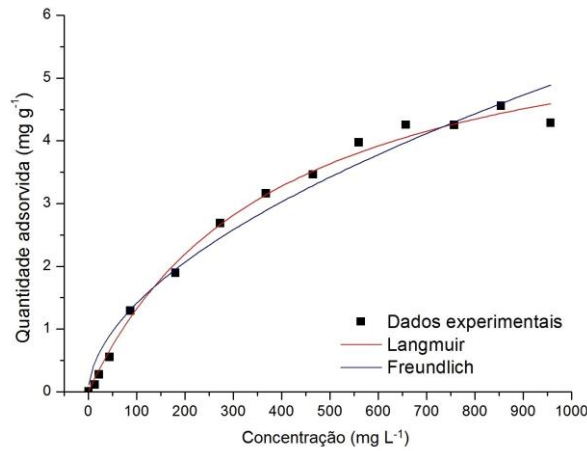
Na Figura 33 é possível notar a maior remoção do corante no lodo funcionalizado por meio da curva de equilíbrio referente em relação as demais isotermas.

Segundo Giles et al. (1960) quanto mais sítios ativos do adsorvente forem preenchidos, mais difícil será para a molécula do corante ocupar um sítio vazio disponível, ou seja, há saturação dos sítios e, com isso, obtém-se o equilíbrio.

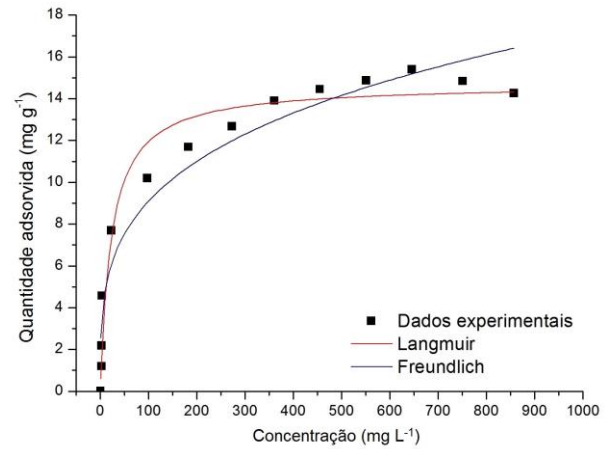
Os ensaios de isotermas foram realizados em triplicata nas condições de pH e temperatura estabelecidas pelo ensaio de desejabilidade cinética, individualmente para cada material. As curvas que representam os ajustes obtidos por meio dos modelos propostos por Langmuir e Freundlich são apresentadas na Figura 34.

As curvas representam a média dos três ensaios para cada adsorvente. Detalhes das isotermas individuais, podem ser melhores verificadas separadamente no Apêndice C, Figura 44, 45 e 46 para o lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado, respectivamente.

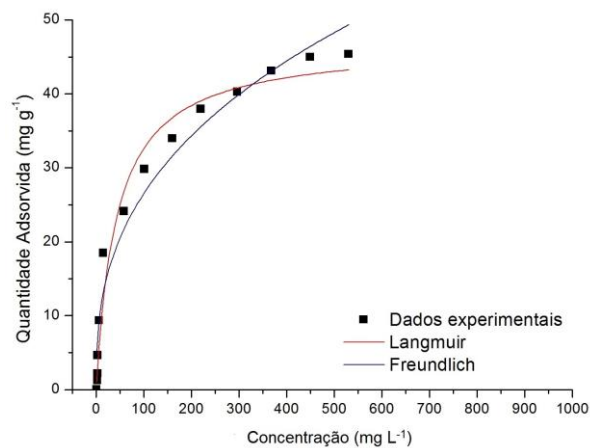
**Figura 34 - Isotermas de adsorção do corante no a) lodo *in natura*, b) lodo pirolisado e c) lodo funcionalizado**



(a) LI - pH 3,5; T 57,6 °C



(b) LP - pH 3,5; T 60 °C



(c) LF - pH 5,4; T 60 °C

Fonte: Autoria própria (2018)

As isotermas obtidas para a amostra do lodo *in natura* foram classificadas como isotermas do tipo S e subgrupo 4 de acordo com a classificação de Giles et al. (1960), ou seja, com características de sistema com baixa afinidade entre adsorvente e adsorvato, individualizando um tipo de adsorção chamada de cooperativa.

Esta isoterma apresenta curvatura convexa à abcissa e estabelece que a adsorção é reduzida no processo inicial e o aumento é de forma gradual e proporcional ao número de moléculas adsorvidas (GILES et al., 1960).

Para o lodo pirolisado, as isotermas obtidas foram classificadas como isotermas do tipo L e subgrupo 2, com características representadas por isotermas côncavas ao eixo x e não lineares. Neste tipo de classificação, há afinidade entre o adsorvente e adsorvato.

De acordo com Giles et al. (1960), a isoterma tipo L indica formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente onde a afinidade da adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação do adsorvente. Posteriormente, estas isotermas apresentam uma inclinação praticamente constante, com pequenas alterações, e que não aumentam com a concentração de soluto na solução, o que indica alta afinidade entre adsorvente e adsorvato.

Em conformidade a esta afirmação, foi notado que a adsorção ocorreu de maneira constante, sem curvatura acentuada no início do processo adsorvativo e estabelecimento do equilíbrio de maneira constante. Além disso, as isotermas do tipo L, geralmente estão associadas à formação de monocamadas, sendo comumente associadas a reações de quimissorção (GILES et al., 1960).

As isotermas obtidas para as amostras do lodo funcionalizado foram classificadas como isotermas do tipo L e subgrupo 2, com características apresentando afinidade entre o adsorvente e adsorvato.

A curva representativa da isoterma do lodo funcionalizado é similar à curva da isoterma obtida para o lodo pirolisado, apesar de diferirem em quantidade adsorvida, uma vez que o lodo funcionalizado apresenta maior quantidade adsorvida e menor concentração final para o mesmo tempo de equilíbrio reportado para todos os adsorventes.

A isoterma de tipo L associa-se à formação de monocamadas, conforme mencionado para a classificação do lodo pirolisado e, está associada também à reações de quimissorção.

Os resultados experimentais obtidos com as amostras do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os valores dos parâmetros capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) e constante de Langmuir ( $k_L$ ) e os valores da constante de Freundlich ( $k_F$ ) e constante  $n$  (a partir de então, é calculado  $1/n$ ) são apresentados na Tabela 22.

**Tabela 22 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich no lodo *in natura* (LI), pirolisado (LP) e funcionalizado (LF)**

Amostras	pH	Temp. (°C)	Langmuir			
			$q_{m\acute{a}x}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
LI	3,5	57,6	6,46 (0,29)	0,0026 (2,86x10 <sup>-4</sup> )	0,99333	0,02037
LP	3,5	60	14,69 (0,47)	0,0434 (0,0103)	0,96299	1,17389
LF	5,4	60	46,81 (2,01)	0,0229 (0,0047)	0,97470	7,87792
			Freundlich			
			$k_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
LI	3,5	57,6	1,11 (0,03)	0,5511 (0,1602)	0,96978	0,09225
LP	3,5	60	2,56 (0,52)	0,2751 (0,4440)	0,93025	2,21221
LF	5,4	60	4,78 (0,97)	0,3722 (0,2636)	0,95595	13,72652

\* Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras.

Foi verificada adsorção do corante no lodo *in natura* de 4,55 mg g<sup>-1</sup> em pH 3,5, 15,39 mg g<sup>-1</sup> para o lodo pirolisado em pH 3,5 e de 45,38 mg g<sup>-1</sup> com lodo funcionalizado em pH 5,4. Estes valores foram próximos aos valores de  $q_{m\acute{a}x}$  obtidos pelo ajuste de Langmuir.

Na Figura 34 e e na Tabela 22, é possível observar aumento considerável na capacidade máxima da quantidade adsorvida ( $q_{m\acute{a}x}$ ) nos adsorventes de acordo com o modelo de Langmuir. Para o lodo *in natura* a  $q_{m\acute{a}x}$  obtida foi de aproximadamente 6,46 mg g<sup>-1</sup>, aumentando para 14,69 mg g<sup>-1</sup> ao analisar o lodo pirolisado e 46,81 mg g<sup>-1</sup> reportado pelo estudo com lodo funcionalizado.

Com relação ao  $q_{m\acute{a}x}$ , é possível observar que a adsorção do corante RR 120 foi mais eficiente para o adsorvente funcionalizado, apesar da adsorção ter ocorrido de maneira satisfatória também para o lodo pirolisado, com relação à quantidade adsorvida.

Entretanto, apesar do maior coeficiente de correlação (R<sup>2</sup> = 0,99333) obtido para o lodo *in natura*, este apresentou menor  $q_{m\acute{a}x}$  (6,46 mg g<sup>-1</sup>) em relação ao lodo funcionalizado que apresentou maior quantidade adsorvida ( $q_{m\acute{a}x}$ ) em comparação aos outros adsorventes.

Com isso, foi possível constatar que os adsorventes apresentaram favorecimento ao processo adsorvivo para o ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir, com maiores valores de coeficiente de correlação (R<sup>2</sup> de 0,99333, 0,96299, 0,9747 para o LI, LP e LF, respectivamente), apesar do ajuste de Freundlich também ter apresentado valores significativos para este coeficiente. Além disto, este modelo apresentou maior velocidade de adsorção em pH ácido, sendo corroborado principalmente pelos resultados do lodo funcionalizado.



É importante destacar que o valor de  $K_L$  (constante de energia de afinidade) no modelo de Langmuir indica a afinidade entre o adsorvente e adsorvato e, também, se o processo é favorável.

De acordo com Davila (2016), o valor de  $K_L$  depende da massa molar do adsorvato envolvido no processo de adsorção, tempo e temperatura do sistema, bem como do número de espaços elementares por  $m^2$  da superfície. Portanto, quanto maior o valor de  $K_L$  maior a força de interação na adsorção. Neste trabalho os valores da constante  $K_L$  para adsorção do corante RR 120 obtidos foram de  $0,0026 \text{ L mg}^{-1}$  para LI,  $0,0434 \text{ L mg}^{-1}$  para LP e  $0,0229 \text{ L mg}^{-1}$  para LF, ou seja, menores que  $1 \text{ L mg}^{-1}$  como pode ser observado na Tabela 22, indicando boa afinidade e alta afinidade de adsorção. Apesar do valor de  $K_L$  diminuir ao comparar o LP e LF, o contrário ocorre com o LI e LP, ou seja, com o aumento do  $K_L$ , ao comparar o LI e LP, ocorreu aumento na capacidade de adsorção.

O modelo de isoterma de Langmuir está associado à formação de monocamada, característica de sistemas que apresentam a quimissorção como processo principal, que controla o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

No entanto, foi possível verificar a contribuição da fisissorção no processo adsorativo nos adsorventes estudados, tendo em vista que o ajuste de Freundlich também apresentou coeficiente de correlação próximo de 1, apesar da relação  $1/n$  poder indicar reduzida afinidade entre adsorvato e adsorvente no sistema. O lodo *in natura* foi o material que apresentou maior proximidade ao ajuste de Freundlich, justificado pelo maior valor de  $R^2$  e relação  $1/n$  mais próxima de 1, dentre os demais adsorventes (0,55).

Entretanto, o expoente  $n$  fornece indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo que valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (MEZZARI, 2002). Os adsorventes estudados apresentaram valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10, o que caracterizou processo de adsorção favorável.

Como era de se esperar, o corante RR 120 teve adsorção consideravelmente reduzida, em função do tamanho de sua molécula.

A partir dos resultados obtidos por meio do ajuste isotérmico pelo modelo de Langmuir, é possível determinar a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente para cada material estudado. Com os resultados obtidos foi possível

verificar que cada grama de lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado são capazes de adsorver 6,46 mg, 15 mg e de 46,8 mg do corante, respectivamente.

Pela análise dos dados referentes ao qui-quadrado ( $X^2$ ), apresentados na Tabela 22, é possível afirmar que para o LI e LP os dados não são significativos entre eles, ou seja, o resultado de  $X^2$  para ambos os materiais forneceram que não existiram diferenças significativas entre os dados no equilíbrio da adsorção de corante. Entretanto, ao verificar a relação deste parâmetro para o LF, foi constatado que este adsorvente apresentou maior significância, ou seja, é possível que os dados tenham apresentado diferenças significativas entre eles..

O elevado valor do  $X^2$  referente ao lodo funcionalizado pode ser justificado pela rapidez com que o corante foi adsorvido em um curto período de tempo, divergindo, portanto, dos valores de quantidade máxima adsorvida e concentração final, visto que para este caso, ambos os valores diferenciaram significativamente dos demais adsorventes estudados.

Sonai et al. (2016) verificaram que o modelo de Langmuir também se ajustou melhor ao processo de adsorção do corante *Reactive Red 2* em lodo biológico de indústria têxtil, com  $q_{m\acute{a}x}$  de  $159,3 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 2,0 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dehghani et al. (2017) avaliaram a adsorção do corante RR 120 em zeólita natural e obtiveram ajustes de equilíbrio satisfatórios para o modelo de Langmuir em pH 5,0, concentração inicial de corante de  $43,75 \text{ mg L}^{-1}$  e tempo de contato de aproximadamente 139 minutos. Os autores reportaram  $q_{m\acute{a}x}$  de  $19,6 \text{ mg g}^{-1}$  e  $R^2$  de 0,994, apesar de outros modelos de isoterma verificados no trabalho também apresentarem  $R^2$  expressivos (Isoterma de Jovanovic  $R^2$  0,994; Isoterma de Sips  $R^2$  0,999) e representarem adequadamente o processo, para o estudo de Dehghani, em específico.

Murabak et al. (2016) obtiveram melhor ajuste dos resultados da adsorção do corante RR 120 em esferas de quitosana pelo modelo de Langmuir em pH 5,22, concentração inicial da solução de corante de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e tempo de contato de 180 minutos. Os dados reportaram  $q_{m\acute{a}x}$  de 114,9, 123,5 e  $129,9 \text{ mg g}^{-1}$  para  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $R^2$  de 0,9989, 0,9955 e 0,9941, respectivamente.

#### 5.3.4 Termodinâmica de adsorção do corante RR 120

O equilíbrio termodinâmico das reações de adsorção do corante RR 120 no LI, LP e LF é apresentado na Figura 35. Os ensaios termodinâmicos de todos os materiais adsorventes foram realizados em pH ácido de acordo com o melhor pH obtido no ensaio de desejabilidade, uma vez que a quantidade adsorvida foi maior para os três adsorventes nesta condição.

De acordo com a análise do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e a quantidade máxima adsorvida ( $q_{\text{máx}}$ ), obtidos por meio da equação linear da curva de  $\ln(K)$  versus  $1/T$ , foi possível verificar o melhor ajuste termodinâmico.

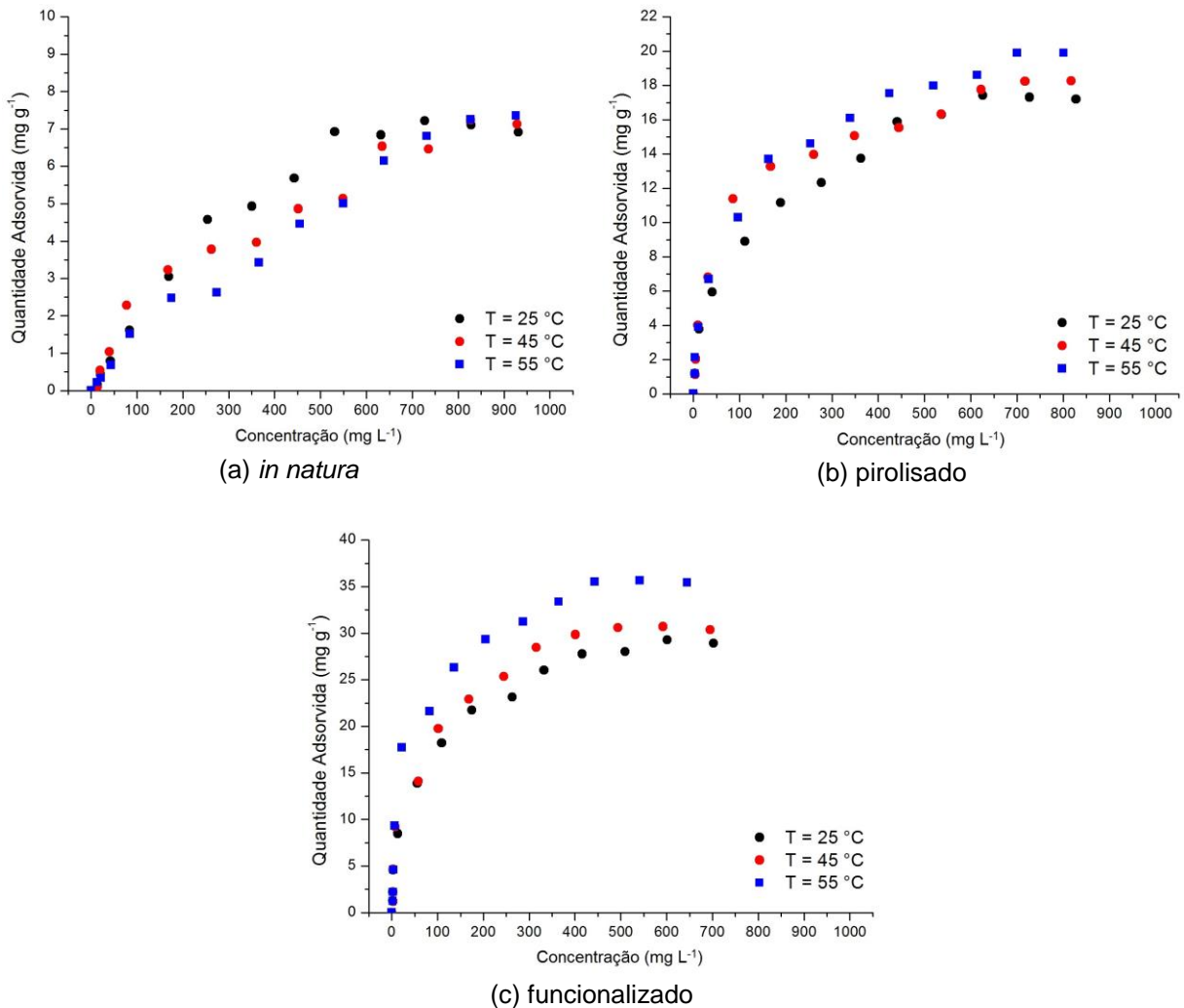
Na Figura 35 é possível observar que a maior quantidade adsorvida está relacionada ao aumento da temperatura para os adsorventes nas temperaturas analisadas.

Desta forma a capacidade de adsorção do LI, LP e LF em diferentes temperaturas e pH 3,5, 3,5 e 5,4, respectivamente, foi de  $55\text{ }^\circ\text{C} > 45\text{ }^\circ\text{C} > 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

De modo geral, a adsorção aumenta com o aumento da temperatura, porque temperaturas mais altas promovem maior velocidade das moléculas do adsorvato (ROSA, 2009). Este fato foi verificado para os três adsorventes em estudo, uma vez que o LI, LP e LF, apresentaram aumento da capacidade adsorvativa.

Nas Figuras 36, 37 e 38 e Tabela 23 são apresentados os resultados obtidos nos ajustes termodinâmicos das isoterms de Langmuir para a adsorção do corante RR 120 em LI, LP e LF.

**Figura 35 - Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 no lodo a) *in natura*, b) pirolisado e c) funcionalizado**



Fonte: Autoria própria (2018)

Na adsorção com lodo *in natura* (Figura 36), foi possível constatar melhor ajuste pelo modelo de Langmuir a temperatura de 55 °C com capacidade máxima de quantidade adsorvida ( $q_{\text{máx}}$ ) de 22,04 mg g<sup>-1</sup> e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,98746, corroborando a quantidade adsorvida apresentada na Figura 35(a). Este fato pode ser atribuído à natureza química do processo de adsorção, conforme notado anteriormente nos ensaios de equilíbrio.

Com relação ao parâmetro  $X^2$ , analisando a um nível de 5% de significância e 12 graus de liberdade, dentre as temperaturas analisadas foi possível constatar que nas temperaturas de 25 °C e 45 °C os dados não apresentaram variação significativa dentre eles. Entretanto, a 55 °C, para este parâmetro analisado,

individualmente, os dados analisados constatarem maior significância entre as outras temperaturas, visto que o valor de  $X^2$  está mais próximo ao valor tabelado.

Graficamente a adsorção no lodo pirolisado foi melhor representada a 55 °C e de acordo com a Tabela 23, esta mesma temperatura foi considerada satisfatória para a reação, pois apresenta menor velocidade ( $K_L$ ), maior coeficiente de correlação, maior quantidade adsorvida ( $q_{\max}$ ) e  $X^2$  desconsiderando a existência de dados com diferenças significativas entre as temperaturas de 45 °C e 55 °C analisadas na adsorção do corante RR 120 no lodo pirolisado. Neste caso, o parâmetro  $X^2$  apresentou maior significância à temperatura de 25 °C, dentre as três temperaturas, apesar de todas distanciarem do valor tabelado verificado.

Em relação ao lodo funcionalizado, embora na Figura 35(c) a temperatura de 55 °C tenha sido considerada com maior capacidade de adsorção, a temperatura de 25 °C também foi satisfatória ao ser observado o melhor  $R^2$  obtido para este adsorvente. As velocidades de reação mantiveram-se similares, assim como os valores de  $R^2$  para todas as temperaturas (Tabela 23).

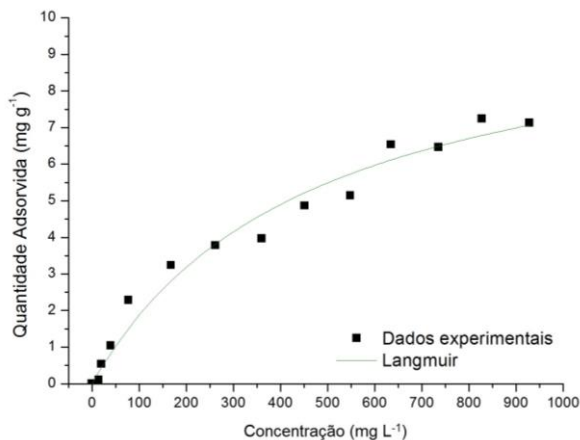
Neste caso, o valor  $X^2$  apresentou-se significativo em altas temperaturas, ainda que na temperatura de 55 °C ocorreu maior significância com relação a  $X^2$ , visto que o valor obtido foi próximo ao valor tabelado.

**Tabela 23 - Parâmetros das isotermas de Langmuir no lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  para as temperaturas de 25, 45 e 55 °C**

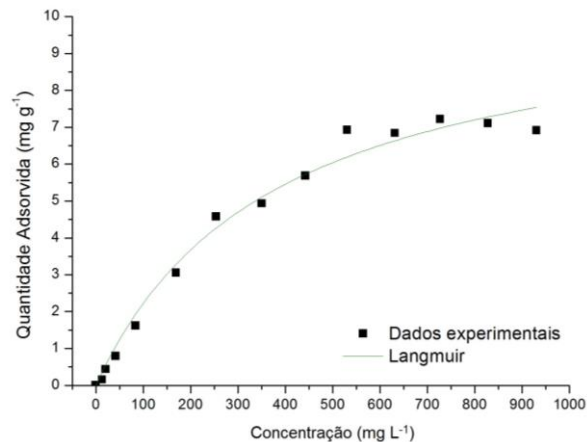
Amostras	Temp. (°C)	Langmuir			
		$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$X^2$
LI	25	10,58 (0,72)	0,0027 (4,38x10 <sup>-4</sup> )	0,98554	0,12188
	45	10,62 (1,12)	0,0021 (4,99x10 <sup>-4</sup> )	0,97345	2,1900
	55	22,04 (4,66)	5,70x10 <sup>-4</sup> (1,66x10 <sup>-4</sup> )	0,98746	0,09328
LP	Temp. (°C)	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$X^2$
	25	19,79 (0,98)	0,0079 (0,0015)	0,97571	1,03061
	45	18,44 (0,50)	0,0178 (0,0026)	0,98503	0,68609
	55	21,31 (0,70)	0,0111 (0,0016)	0,98591	0,77457
LF	Temp. (°C)	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$X^2$
	25	31,17 (1,23)	0,0153 (0,0028)	0,97954	2,61861
	45	33,64 (1,62)	0,0152 (0,0034)	0,97131	4,25707
	55	35,86 (1,29)	0,0304 (0,0062)	0,97422	5,1207

Legenda: \*Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão das amostras.

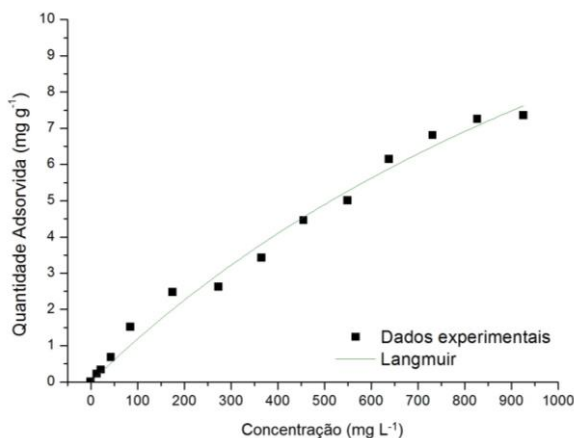
**Figura 36 - Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 no lodo *in natura* ajustado pelo modelo de Langmuir**



(a) lodo *in natura* em 25 °C



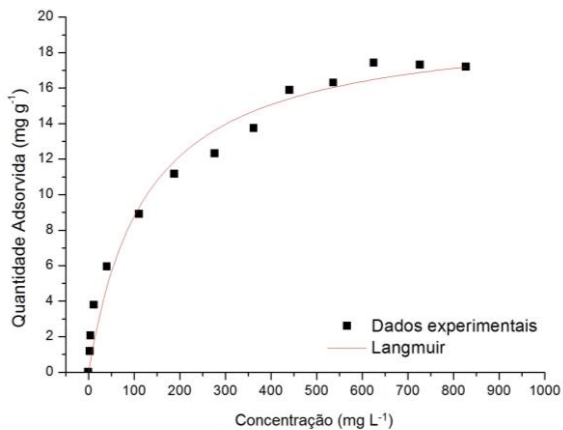
(b) lodo *in natura* em 45 °C



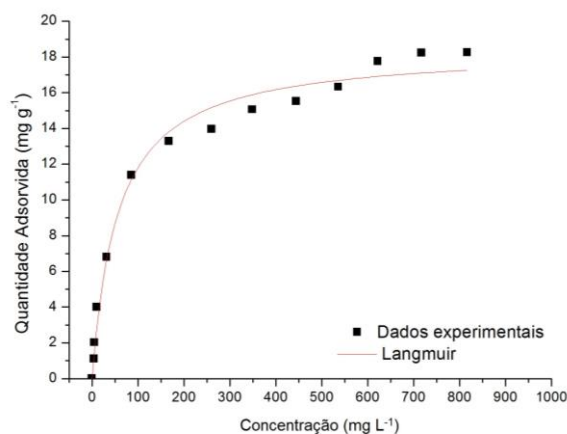
(c) lodo *in natura* em 55 °C

Fonte: Autoria própria (2018)

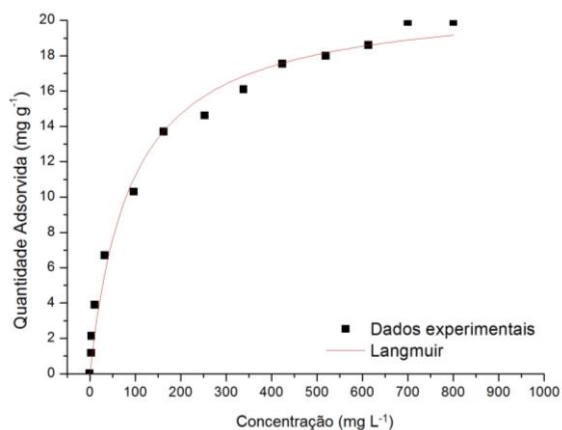
**Figura 37 - Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 no lodo pirolisado ajustado pelo modelo de Langmuir**



(a) lodo pirolisado em 25 °C

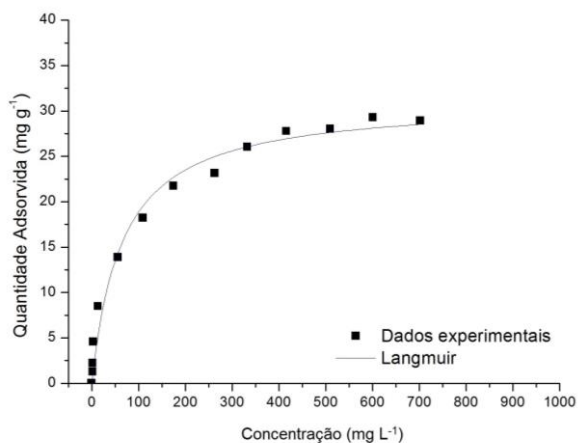


(b) lodo pirolisado em 45 °C

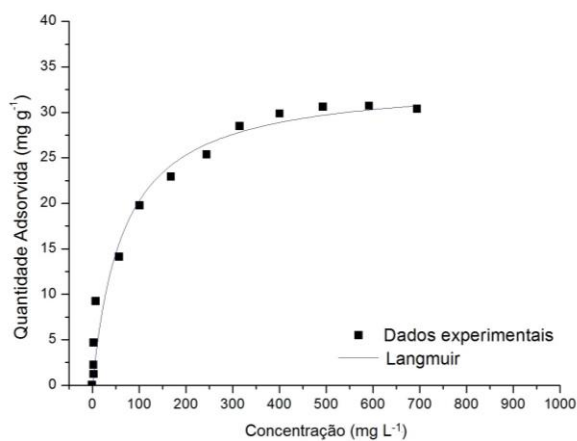


(c) lodo pirrolisado em 55 °C

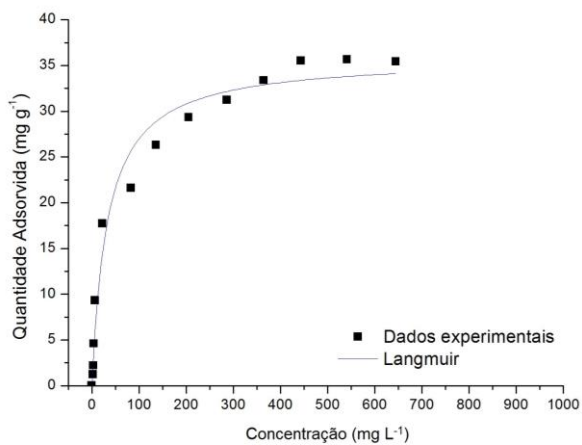
Fonte: Autoria própria (2018)

**Figura 38 - Termodinâmica de adsorção do corante RR 120 no lodo funcionalizado ajustado pelo modelo de Langmuir**

(a) lodo funcionalizado em 25 °C



(b) lodo funcionalizado em 45 °C



(c) lodo funcionalizado em 55 °C

Fonte: Autoria própria (2018)

As características de adsorção do corante RR 120 no LI, LP e LF foram expressas a partir das constantes de equilíbrio da isoterma de Langmuir ( $K_L$ ) pelos parâmetros da termodinâmica, como, por exemplo, a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e a energia de ativação.

Estes parâmetros podem ser calculados usando um coeficiente de equilíbrio termodinâmico obtido com diferentes temperaturas e concentrações e a avaliação desses parâmetros dá um discernimento dos possíveis mecanismos de adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

Na Tabela 24 são apresentados os parâmetros termodinâmicos estimados pelas equações de Van't Hoff.

**Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante RR 120 pelos adsorventes LI, LP e LF**

Amostra	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
				25 °C	45 °C	55 °C
LI	1,7283	45,9781	0,9594	-11,9726	-12,8852	-13,3415
LP	4,7326	46,5692	0,9877	-9,15195	-10,0833	-10,549
LF	8,0160	51,0571	0,9875	-7,20665	-8,22779	-8,73836

Os valores obtidos para os parâmetros resultaram similares para os adsorventes analisados, uma vez que os valores de  $\Delta G^\circ$  foram negativos e próximos sob as mesmas condições de pH ácido.

Os valores negativos para a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indicaram que o processo de adsorção deste corante com os adsorventes nas temperaturas analisadas ocorreu de forma espontânea e que esta espontaneidade aumentou em função do aumento da temperatura.

Os valores positivos para entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) indicam que a adsorção nestes adsorventes apresentaram natureza endotérmica (BACCAR et al., 2010; SUN et al., 2015), afirmação corroborada pelo aumento do  $q_{m\acute{a}x}$  em função do aumento da temperatura de acordo com o modelo de isoterma de Langmuir. Além disso, a variação da entalpia padrão é menor do que o valor de 40 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando que a adsorção é natureza física. Verificou-se que os valores de  $\Delta H^\circ$  nos sistemas avaliados neste estudo foram inferiores a 40 kJ mol<sup>-1</sup>. No entanto, acredita-se que a



adsorção não é meramente física e sim, que haja contribuição também da quimissorção.

Os valores positivos para a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) sugerem que existe afinidade entre o corante e os adsorventes, conforme indicado por Malekbala et al. (2015). Valores positivos de  $\Delta S^\circ$  significam aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução durante a adsorção do corante. Isto foi observado neste trabalho, em que o valor positivo de  $\Delta S^\circ$  obtido ( $16,05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) indica aumento na desordem e aleatoriedade da interface sólido-líquido durante o processo de adsorção.

Silva et al. (2016) avaliaram a capacidade adsortiva de lodo de esgoto de lavanderia industrial ativado termicamente na remoção de corante reativo azul. Os autores notaram que o aumento da temperatura elevou a capacidade adsortiva do material. Além disso, os autores concluíram que a reação de adsorção do corante estudado no adsorvente ativado termicamente ocorreu de maneira espontânea e endotérmica, uma vez que obtiveram valor negativo de  $\Delta G^\circ$  para as temperaturas de 35,45 e 55 °C (-0,35, -0,53 e -0,78  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e valor positivo de  $\Delta H^\circ$  ( $4,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Mubarak et al. (2016) observaram que a adsorção do corante RR 120 na quitosana ocorreu de forma espontânea e endotérmica, com  $\Delta G^\circ$  de -9,39  $\text{kJ mol}^{-1}$  para T de 30 °C, -11,15  $\text{kJ mol}^{-1}$  para 40 °C, -12,59  $\text{kJ mol}^{-1}$  para 50 °C e  $\Delta H^\circ$  de 51,68  $\text{kJ mol}^{-1}$ . O valor positivo da variação de entalpia, superior a 40  $\text{kJ mol}^{-1}$  confirma que a adsorção ocorre pelo mecanismo de quimissorção envolvendo fortes forças de atrações. Além disto, os autores observaram crescente capacidade adsortiva com aumento das temperaturas investigadas.

Demarchi et al. (2016) constataram que a adsorção do corante RR 120 ocorreu de forma espontânea no nanoadsorvente de quitosana, corroborando a viabilidade da adsorção. Os valores obtidos pelos autores de  $\Delta G^\circ$  negativos (-2,39, -2,90, -4,39 e -6,99  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) em 25, 35, 45 e 55 °C, respectivamente, confirmaram a espontaneidade do processo e que o sistema não gera energia de qualquer fonte externa. Além disso, Demarchi et al. (2016) mencionaram que a diminuição do valor negativo de  $\Delta G^\circ$  com aumento de temperatura, sugere que a adsorção é mais favorável em temperaturas mais elevadas. Esta ocorrência pode ser observada também neste trabalho (ver Tabela 24). Os autores também constatararam que o valor positivo  $\Delta S^\circ$  de 18,11  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  indica aumento do grau de liberdade do sistema, sugerindo aleatoriedade na interface sólido/líquido e que o valor de  $\Delta H^\circ$  de 5,16  $\text{kJ mol}^{-1}$  indica que a adsorção do RR 120 no adsorvente em estudo é um

processo que segue o mecanismo de fisissorção, no qual a reação de adsorção é endotérmica, o que consiste com o efeito das temperaturas.

#### 5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta seção é apresentado um balanço dos resultados em termos de porcentagem de remoção do corante RR 120, em solução aquosa, obtidos neste trabalho, com o objetivo de destacar a potencial de aplicação do lodo de esgoto sanitário tratado ou não, térmica e quimicamente.

Para isso, foi considerada a aplicação das condições estudadas em uma hipotética planta piloto.

Considerando os resultados de remoção percentual obtidos nos ensaios cinéticos para os três adsorventes, foi verificada remoção máxima de 28,83% para LI em pH 3,5 e 45 °C, 93,46% para LP em pH 4,7 e 55 °C e 97,78% para LF em pH 7,5 e 60 °C, conforme apresentado na Tabela 16.

Segundo Davila (2016), em uma estação de tratamento de efluentes industriais, independente do tipo de tratamento aplicado, busca-se alcançar valores acima de 90% de remoção. Índices aproximados deste valor de remoção, são considerados satisfatórios em eficiência e, por esta razão, tal referência e valor (90%) foram hipoteticamente estabelecidos, neste trabalho, considerando um tratamento em batelada.

As variáveis adotadas no processo hipotético de planta piloto foram as mesmas dos ensaios em batelada, ou seja, tempo de contato de 480 minutos, concentração de adsorvente de 10 g L<sup>-1</sup> (0,2 g de adsorvente em 20 mL de adsorvato) e concentração inicial de corante Vermelho Reativo 120 no efluente de 25 mg L<sup>-1</sup>.

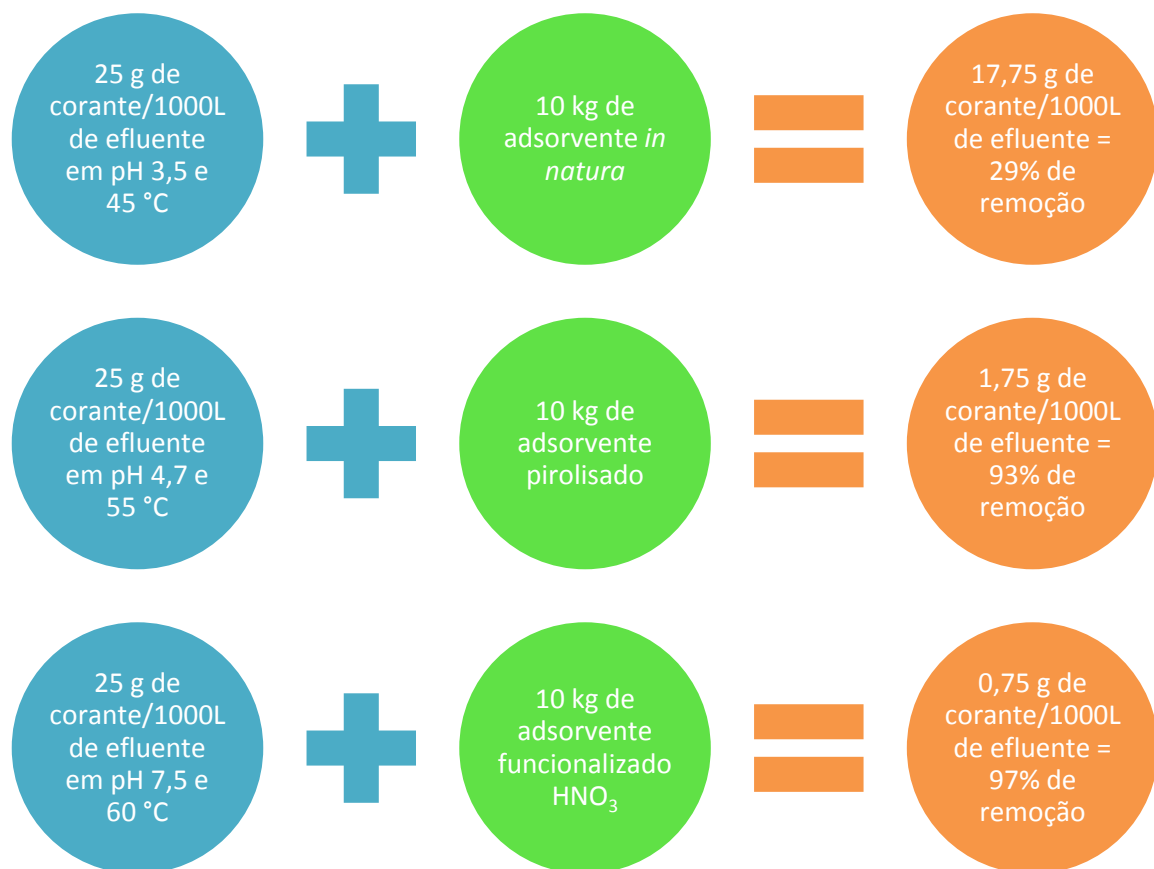
Entretanto, apesar de considerar o tempo de contato de 480 minutos, conforme realizados nos ensaios cinéticos, é válido ressaltar que para os lodos pirolisado e funcionalizado, a remoção de corante Vermelho Reativo 120 foi constatada satisfatoriamente a partir dos minutos iniciais, obtendo remoções superiores a 90% a partir dos 60 a 90 minutos e 10 minutos para os adsorventes, respectivamente. Ou seja, para estes casos em específico, em até 90 a 120 minutos

de operação, quantidades acima de 90% de remoções são plausíveis de serem obtidas, não necessitando obrigatoriamente de 480 minutos para obtenção de resultados satisfatórios ao relacionar o processo em escala industrial.

Com as condições operacionais definidas, estima-se que seria possível tratar 1000 L de solução aquosa contendo  $25 \text{ mg L}^{-1}$  do corante RR 120 pela adsorção em batelada, usando 10 kg de adsorvente pirolisado ou funcionalizado, com obtenção de eficiência de remoção superior a 90% por batelada, conforme apresentado na Figura 39.

Assim seriam necessários 10 kg de adsorvente pirolisado e funcionalizado para remover aproximadamente 93% e 97% do corante em 1000 L de efluente, respectivamente, nas condições de pH e temperaturas ajustados para cada adsorvente.

**Figura 39 – Desenho proposto para tratamento de efluente contendo corante RR 120 com base no melhor resultado cinético obtido em condições de pH e temperatura para cada adsorvente**

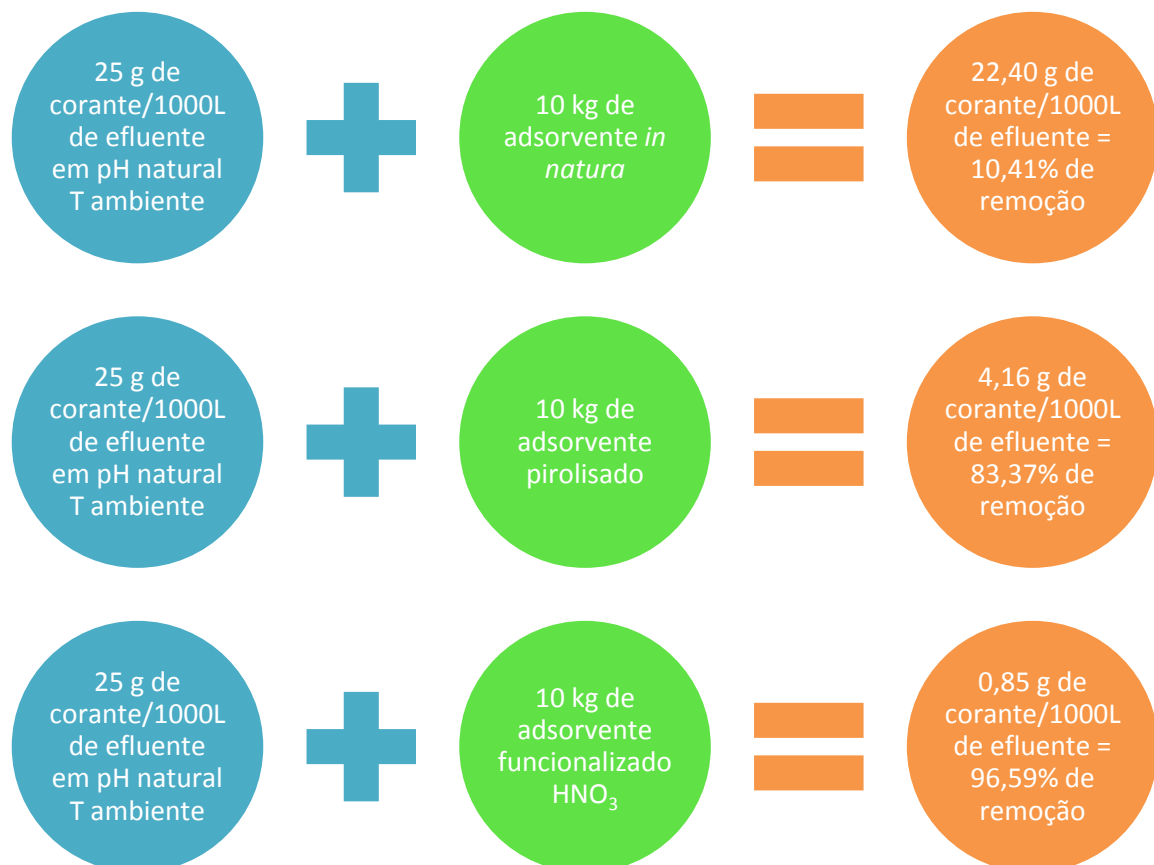


Fonte: Autoria própria (2018)

Como pode ser observada na Figura 39, a massa usada para adsorver o corante é a mesma para cada adsorvente, o que difere é a porcentagem de remoção, obtida pelos ensaios cinéticos adsortivos.

Entretanto, ao considerar economicamente, como parâmetro hipotético, as condições operacionais como pH neutro da solução e temperatura de 30 °C (menor temperatura avaliada no estudo), sem necessidade de ajuste de pH e temperatura como as demais condições avaliadas, tem-se a seguinte condição, conforme exemplificado na Figura 40. Para o tratamento de 1000 L de efluente na concentração inicial de 25 mg L<sup>-1</sup> são necessários 10 kg do adsorvente LI, LP e LF para remover aproximadamente 10%, 83% e 96% de corante, respectivamente.

**Figura 40 - Desenho proposto para tratamento de efluente contendo corante RR 120 no resultado experimental cinético obtido em pH in natura do corante a 30 °C**



Fonte: Autoria própria (2018)

Portanto, como pode ser observado na Figura 40, a massa utilizada para adsorver o corante é a mesma para cada adsorvente, sendo que o que difere nos casos analisados é a porcentagem de remoção obtida pelos ensaios cinéticos adsorptivos. Isto significa que independente da massa utilizada para adsorção, outros fatores são dependentes para que os resultados também sejam satisfatórios.

## 5.5 ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA SIMPLIFICADO

Levando em consideração os gastos com equipamentos e procedimentos de ativação térmica e química dos adsorventes estudados, optou-se por realizar um estudo prévio simplificado de viabilidade para verificar qual o melhor custo benefício entre os três adsorventes.

Para preparo e obtenção de cada material adsorvente, foi estimado um custo que não contemplou o custo da utilização da mesa *shaker* (aquisição por R\$ 12.000,00) para qualquer um dos adsorventes. Assim, apenas custos relativos ao preparo e ativações realizadas nos adsorventes foram contemplados, uma vez que não avaliou-se outros diversos custos como transporte do lodo, estruturas operacionais, custos dos equipamentos e de mobilidades.

As variáveis de custos consideradas nesta análise foram baseadas nos resultados dos ensaios cinéticos, sendo tempo de contato de 480 minutos, pH neutro da solução do corante e temperatura de 30 °C (optando pela não necessidade de investimentos em produtos químicos para ajuste de pH e nem de alteração de temperatura).

Assim, os valores selecionados para realização dos cálculos foram baseados no ensaio 7 da cinética (de acordo com a Tabela 16), sendo pH de 7,5 e temperatura de 30 °C.

Para obtenção do lodo *in natura*, foi necessária apenas secagem em estufa, por aproximadamente 24 horas. Para obtenção do lodo pirolisado, inicialmente foi necessária a secagem em estufa, seguida por ativação térmica em forno mufla durante duas horas. No lodo funcionalizado, foi realizada primeiramente a secagem em estufa para remoção de umidade, em seguida ativação térmica e posteriormente, ativação química com solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 M. Após a funcionalização, o adsorvente

foi levado novamente para secagem em estufa, e a partir de então, pronto para utilização nas análises.

De acordo com o fornecedor de energia do Estado, Companhia Paranaense de Energia (COPEL), o valor do  $\text{kW h}^{-1}$  de energia empregada para utilização de equipamento elétrico é de R\$ 0,69  $\text{kW h}^{-1}$ , tarifa vigente para o ano de 2017, na modalidade B3 Industrial.

O consumo de energia elétrica pelo forno estufa é de aproximadamente 1  $\text{kW h}^{-1}$  e pelo forno mufla é de aproximadamente 8  $\text{kW h}^{-1}$  para os modelos utilizados neste trabalho.

O tempo de secagem em estufa para a etapa de pré-tratamento dos adsorventes foi de aproximadamente 24 horas. A mufla foi utilizada para realização do tratamento térmico, a temperatura de 200 °C por uma hora e a 500 °C durante mais uma hora, totalizando duas horas.

No tratamento químico foi utilizada solução de  $\text{HNO}_3$  65% de pureza. Primeiramente, foi preparada solução de  $\text{HNO}_3$  a 0,1 M, e cada 50 mL desta solução foram colocados em contato com 1 g do adsorvente a ser funcionalizado, ou seja, na razão de 50 mL de solução para cada grama de adsorvente.

Avaliando que 1 L de  $\text{HNO}_3$  é comercializado por aproximadamente R\$ 114,00 (dados da Cloroquímica (empresa de produtos químicos comerciais e laboratoriais, para o ano de 2017), calculou-se volume utilizado de 166 mL de  $\text{HNO}_3$  para funcionalizar 500 g do adsorvente.

Portanto, com as variáveis e parâmetros descritos anteriormente, e considerando inicialmente o preparo de 500 g de cada material adsorvente, os custos do investimento são apresentados na Tabela 25.

**Tabela 25 - Custos estimados para a obtenção de 500 g de adsorvente tratados térmico e quimicamente**

Amostra	Estufa de secagem	Mufla (Tratamento térmico)	Funcionalização química ( $\text{HNO}_3$ )	Estufa (secagem)	Total (R\$)
LI	24 h x 1 kW x R\$ 0,69 $\text{kW h}^{-1}$	-	-	-	16,56
LP	24 h x 1 kW x R\$ 0,69 $\text{kW h}^{-1}$ (R\$ 16,56)	2 h x R\$ 0,69 $\text{kW h}^{-1}$ x 8 $\text{kW h}^{-1}$ (R\$ 11,04)			27,60
LF	24 h x 1 kW x R\$ 0,69 $\text{kW h}^{-1}$ (R\$ 16,56)	2 h x R\$ 0,69 $\text{kW h}^{-1}$ x 8 $\text{kW h}^{-1}$ (R\$ 11,04)	166 mL = R\$ 18,92	24 h x 1 kW x R\$ 0,69 $\text{kW h}^{-1}$ (R\$ 16,56)	63,08

Fonte: Autoria própria (2018)

Portanto, os custos para obter 500 g foi de R\$ 16,56 para o lodo *in natura*, R\$ 27,60 para o lodo pirolisado e R\$ 63,08 para o lodo funcionalizado.

O preparo do lodo *in natura* (sem qualquer ativação) resultou em menor custo de produção. Entretanto, é necessário avaliar também o potencial de remoção do corante para analisar a melhor relação custo benefício, englobando a remoção do corante *versus* custo, para então, optar pelo melhor adsorvente.

Para os ensaios cinéticos realizados com pH 7,5 e 30 °C no tempo de 480 minutos foram obtidas remoções de 10,41%, 83,37% e 96,59% para o LI, LF e LP, respectivamente.

Com isso, relacionando os custos obtidos e porcentagens de remoções para cada adsorvente, concluiu-se que o lodo *in natura* apresentou 0,63% por R\$ na relação custo benefício, o lodo pirolisado, 3,02% por R\$ e o lodo funcionalizado 1,53% por R\$. Ou seja, o melhor custo benefício foi obtido para o lodo pirolisado, apesar dos resultados cinéticos e isotérmicos constatarem melhores porcentagens de remoções e quantidade máxima de adsorção com o lodo funcionalizado.

Portanto, corrobora-se que para cada real investido, dentre os valores individuais apresentados, o lodo pirolisado apresentou a melhor relação custo benefício. O lodo *in natura* apresentou a menor relação custo benefício, apesar de apresentar menor investimento. O lodo funcionalizado, apesar de obter resultados satisfatórios na remoção do corante, também apresentou maior investimento, e devido a este motivo, apresentou-se atrás do LP na questão custo e benefício.

Desta forma, o lodo pirolisado foi considerado o melhor adsorvente obtido, dentre os estudados, para remoção do corante RR 120, ao relacionar também o custo de obtenção do mesmo.

## 6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho, foi possível concluir que a partir da caracterização físico-química dos adsorventes, as amostras de lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado foram caracterizados com propriedades mesoporosas, com contribuição de macroporos, apresentando teores de umidade, material volátil, cinzas e valor de massa específica real, que podem ter contribuído para o processo de adsorção.

Entretanto, os resultados indicaram maior concentração de matéria inorgânica nos adsorventes pirolisado e funcionalizado, em comparação ao lodo *in natura*, ocasionada pela perda de umidade e material orgânico. Com isso, o lodo de esgoto possui grande quantidade de matéria inorgânica, representada pela maior porcentagem de teor de cinzas.

Foi observado também que as amostras de lodo de esgoto LI, LP e LF apresentaram pH 6,33, 8,19 e 3,41, respectivamente. Esta redução de pH do lodo funcionalizado em comparação aos demais adsorventes pode ser decorrente do tratamento químico com  $\text{HNO}_3$  realizado na amostra. Os valores de  $\text{pH}_{\text{pCZ}}$  obtidos foram de 7,52, 7,43 e 4,81, para estes adsorventes, respectivamente.

Os grupos funcionais por FTIR foram verificados no lodo *in natura* com bandas de adsorção de característica complexa, correspondentes ao estiramento C – O, C = O, O – H, N – H, e C  $\equiv$  N. O Método de Boehm corroborou os resultados obtidos no FTIR, uma vez que a banda com maior representatividade foi a que indicou presença de grupos relacionados à carboxila.

A partir da análise de MEV, constatou-se que os materiais adsorventes apresentaram superfície irregular com presença de fendas em suas estruturas e cavidades. A presença de elementos químicos nas amostras dos adsorventes foi verificada por meio da análise de DRX.

Com o aumento da temperatura por meio da análise termogravimétrica constatou-se perda de massa das amostras dos três adsorventes.

O aumento da capacidade de adsorção foi verificado com realização do tratamento térmico e químico, uma vez que a remoção do corante foi superior a 75% com os adsorventes submetidos aos processos de ativação.



Com a execução dos ensaios cinéticos de adsorção foram verificados comportamentos diferentes entre os adsorventes. O LI apresentou menor eficiência de remoção do corante comparado aos demais adsorventes ativados.

Nos ajustes cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem verificou-se maior quantidade do corante adsorvido em pH ácido no lodo *in natura*. Em pH neutro e básico não foi possível ajuste dos dados experimentais aos modelos, uma vez que a variável remoção apresentou decaimento a partir de um certo tempo de adsorção, não atingindo o equilíbrio no decorrer do tempo estipulado para os ensaios cinéticos.

Para o lodo pirolisado a cinética de adsorção ocorreu favoravelmente nos valores de pH e temperatura, não apresentando diferenças significativas, embora tenha sido constatada maior eficiência também em meio ácido. O lodo funcionalizado não apresentou diferença significativa ao comparar as variáveis resposta em pH ácido, neutro ou básico. Para todos os valores de pH a adsorção ocorreu favoravelmente.

Desta forma, o modelo ao qual os dados apresentaram melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem, com quantidade máxima adsorvida de  $0,763 \text{ mg g}^{-1}$  no LI em pH 3,5 e  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2,510 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 10,3 e  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  no LP e de  $2,605 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 7,5 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  no LP.

Os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio de adsorção e ajustes aos modelos mencionados indicaram capacidade máxima de adsorção do corante de  $6,46 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 3,5 e  $57,6 \text{ }^\circ\text{C}$  no lodo *in natura*,  $14,69 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 3,5 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  no lodo pirolisado e de  $46,81 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 5,4 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  no lodo funcionalizado. Vale ressaltar, que estes valores de pH e temperatura foram nos ensaios de isotermas, obtidos por meio do ensaio de desejabilidade cinética a partir do DCCR realizado experimentalmente para cada material adsorvente.

Embora os adsorventes tenham apresentado as mesmas características termodinâmicas de  $\Delta G^\circ$  negativo e  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  positivo, verificou-se que este parâmetro exerce influência significativa na adsorção, uma vez que estes materiais apresentaram melhor condição de adsorção do corante com o aumento da temperatura.

Além disto, a reação termodinâmica de adsorção apresentou comportamento espontâneo e endotérmico, corroborada pelo aumento da capacidade de adsorção

com o aumento de temperatura, indicando afinidade entre os componentes adsorventes e adsorvato do sistema.

Estes resultados evidenciaram a ocorrência da adsorção em monocamada, de natureza química em grande parte dos casos estudados, com contribuições de forças e naturezas físicas. Foi constatado que as condições de pH e temperatura verificadas exerceram influência na capacidade adsortiva dos sistemas.

Ao analisar hipoteticamente uma planta piloto, respeitando as condições operacionais avaliadas neste trabalho, estimou-se que seria possível tratar 1000 L de um efluente contendo  $25 \text{ mg L}^{-1}$  do corante RR 120 por adsorção em batelada, em 10 kg de adsorvente pirolisado ou funcionalizado, obtendo eficiência de remoção superior a 90% por batelada.

Para este estudo foram considerados os resultados de remoção percentual obtidos nos ensaios cinéticos para os três adsorventes, verificando remoção máxima de 28,83% para LI em pH 3,5 e  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , 93,46% para LP em pH 4,7 e  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  e 97,78% para LF em pH 7,5 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Por fim, ao levar em consideração os custos com procedimentos de ativação térmica e química dos adsorventes estudados, optou-se por realizar um estudo de viabilidade para verificar o melhor custo benefício entre os três adsorventes.

A melhor relação custo benefício foi obtida para o lodo pirolisado, apesar dos resultados cinéticos e isotérmicos constatarem melhores porcentagens de remoções e quantidade máxima de adsorção ao utilizar lodo funcionalizado.

Portanto, para cada real investido, relacionando a variável porcentagem de remoção do corante e custos de investimentos para a ativação, o lodo pirolisado apresentou a melhor relação custo benefício.

Concluiu-se também que o lodo de esgoto tratado termicamente e o adsorvente funcionalizado quimicamente apresentaram resultados satisfatórios na remoção do corante RR 120 e que é possível utilizá-los como adsorvente nas condições de pH e temperaturas analisadas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar o processo de adsorção do corante Vermelho Reativo 120 utilizando outros materiais adsorventes;
- Estudar a aplicação do processo de adsorção com os adsorventes propostos para outros tipos de corantes, de diferentes classes e de diferentes massas moleculares;
- Testar o lodo de esgoto sanitário com outras ativações térmica e química;
- Avaliar a eficiência da remoção de corante em efluentes que contenham problemas reais de contaminação;
- Avaliar a toxicidade do efluente têxtil antes e após o tratamento de adsorção e comparação com parâmetros dispostos na legislação para lançamentos de efluentes industriais;
- Estudar a adsorção em colunas sequenciais de leito fixo de fluxo ascendente e comparar os resultados obtidos com os experimentais em batelada;
- Determinar parâmetros como: zona de transferência de massa, fluxo de aplicação ideal, altura da coluna, capacidade de adsorção e tempo necessário para tratamento por meio da curva de ruptura, número de colunas necessárias para tratamento;
- Avaliar maneiras de destinação dos adsorventes após sua saturação: estudar incorporação do material ao concreto ou outros materiais para construção civil;
- Realizar estudo de dessorção do corante Vermelho Reativo 120 pelos adsorventes em estudo e;
- Realizar estudos de regeneração com diferentes regenerantes para o corante Vermelho Reativo 120 nos adsorventes estudados e avaliar economicamente o processo.

## REFERÊNCIAS

ABADULLA, E.; ROBRA, K. H.; GUBITZ, G. M.; SILVA, L. M.; CAVACO-PAULO, A.; **Text. Res. J.** 70,409, 2000.

ABDEL-AAL, S. E.; GAD, Y. H.; DESSOUKI, A. M. Use of rice straw and radiation modified maize starch/acrylonitrile in the treatment of wastewater. **J. Hazard. Mater.** v. 129, p. 204–215, 2006.

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. São Paulo, 2016.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. Physical Chemistry of Surfaces. 6<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley ; Sons, 1997.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431–439, 2000.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, n. 1, p. 79–84, jan. 2001.

AKSU, Z.; AKIN, A. B. Comparison of remazol black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 184–193, nov. 2010.

ALDEGS, Y. S. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927–935, 2000.

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

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. **J. Colloid Interface Sci.** v. 286, p. 101–109, 2005.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379–387, Piracicaba, 1998.

ANDREOLI, C. V (coordenador); PINTO, M. A. T. **Resíduos Sólidos do Saneamento: Processamento, Reciclagem e Disposição Final**. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001. 282 p.: il. Projeto PROSAB, 2001.

ANDREOLI, C. V. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA)- UFMG - Belo Horizonte- Sanepar- 2001a.

ANJANEYULU, Y.; CHARYN. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – A Review. **Environmental Science and Bio/Technology** , v. 4, p. 245–273, 2005.

ANLIKER, R. Color Chemistry and the Environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.1, p. 211–237, 1977.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 899/2003**. Guia para validação de métodos analíticos.

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

\_\_\_\_\_. **D 2867 (2004)**: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon. 2004.

\_\_\_\_\_. **D 5832-1998 (2003)**: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon

\_\_\_\_\_. **D 2866-1994 (1998)**: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.

\_\_\_\_\_. **D 6226 (2005)**: Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics.

BABIC, B. M.; MILONJIĆ, S. K.; POLOVINA, M. J.; KALUDIEROVIC, B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; SARRÀ, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 457–464, 2010.

BAETTKER, E. C. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética**. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

BAGREEV, A.; ADIB, F.; BANDOSZ, T. J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H<sub>2</sub>S removal from moist air streams. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1897–1905, 2001.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, M.; ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469–79, 1999.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373, 1951.

BLITZ, J. P.; GUNKO, V. M.; SAMALA, R.; LAWRENCE, B. A. Mixed bifunctional surface-modified silicas using tethered aminofunctional silane catalysts, **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.** 462, p. 1–8, 2014.

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

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente de derivados do petróleo contaminantes de efluentes In.: ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, 6, 2006, Maringá, PR, **Anais**. Maringá, PR, 2006.

BRASIL. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 248:2003**. Agregados – Determinação da composição granulométrica.

BRASIL. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 10004:2004**. Resíduos sólidos – Classificação.

BRASIL. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 10007:2004**. Amostragem de resíduos sólidos.

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

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARPINÉ, D.; DAGOSTIN, J. L. A.; DA SILVA, V. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Adsorption of Volatile Aroma Compound 2-Phenylethanol from Synthetic Solution onto Granular Activated Carbon in Batch and Continuous Modes. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 370-377, 2013.

CASTANHO, M; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v.29, n.5, p.983–989, 2006.

CASTILHOS JR, A. B.; PRIM, E. C. C.; PIMENTEL, F. G. Utilização de Lodo de ETA e ETE como Material Alternativo para Cobertura de Aterro Sanitário. **Estudos Tecnológicos**, v. 7, p. 25-32, 2011.

CENSO ESCOLAR, 2014. Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira (INEP-MEC). Disponível em: <<http://inep.gov.br/censo-escolar>>.

CEROVIC, Lj. S.; MILONJIC, M. B.; TEDOROVIC, M. I.; TRTANI, Y. S.; POGOZHEV, Y. B.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides, **Colloids Surf. A** 297 p. 1–6, 2007.

CERQUEIRA, A.; RUSSO, C; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation For Textile Wastewater Treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.26, n.4, p. 659–668, 2009.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. 1. ed. São Paulo: Editora da USP, 1981.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press LLC, p.

190, 1998.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia química**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979.

COUTINHO, B. M. F; GOMES, S. A; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, **Química Nova**, v. 24, nº 6, p. 808–818, 2001.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–85, jun. 2006.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

DAŹBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.93, n.1–3, p.135–224, 2001.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; MANDAL, T.; ADHIKARI, U. Reactive red 120 retention through ultrafiltration enhanced by synthetic and natural polyelectrolytes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 299, p. 192–205, 2015.

DAVE, P. N., KAUR, S., KHOSLA, E. Removal of basic dye from aqueous solution by biosorption on to sewage sludge, **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 18, p. 220–226, mai. 2011.

DAVILA, I. V, J. **Remoção de Vermelho Reativo 120 em solução aquosa usando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEGHANI, M. H.; DEGHAN, A.; NAJAFPOOR, A. Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and process optimization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 185–195, 2017.



DEL MONEGO, M. L. C. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

DEMARCHI, C. A.; CHAHM, T.; MARTINS, B. A.; DEBRASSI, A.; NEDELKO, N.; SLAWSKA-WANIEWSKA, A.; DTUZEWSLI, P.; DYNOWSKA, E.; GRENECHE, J.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of reactive red dye (RR-120) on nanoadsorbent O-carboxymethylchitosan/Y-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: kinetic, equilibrium and factorial design studies. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 6, p. 35058–35070, 2016.

DEVAULT, D. O. N. The Theory of chromatography. **Journal American Chemical Society**, v. 65, p. 532–540, 1943.

DOBLE, M.; KUMAR, A. Textile effluent. Biotreatment of industrial effluents. [S.l.]: **Butteworth Heinemann**, p. 123–132, 2005.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; OZDEMIR, Y.; OZMENTIN, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.124, p.89–101, 2006.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater, critical review. Reviews in **Environmental Science and Bio/Technology**, n. 200, 28 fev 2012.

EBERLEI, T.; HABLER, G.; WEGNER, W.; SCHUSTER, R.; KÖRNER, W.; THÖNI, M.; ABART, R. Rb/Sr isotopic and compositional retentivity of muscovite during deformation. **Lithos**, v. 227, p. 161–178, 2015.

FERREIRA, A. C.; ANDREOLI, C. V.; JURGENSEN, D. **Uso e Manejo do lodo de esgoto na agricultura**. In: ANDREOLI, C. V. (coord.) Destino final do lodo. Rio de Janeiro. PROSAB. Cap 2, p. 26–28, 1999.

FERREIRA, M. J. D. **Argilominerais Puro e Quimicamente Modificados como Adsorventes para Corantes Catiônicos**. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2009.

FLECK, L., TAVARES, M. H. F., EYNG, E. Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. **Revista EIXO**, Brasília - DF, v.2 n.2, Julho – Dezembro de 2013.

FONTES, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 85, n. 1-2, p. 184–191, maio 2009.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–71, set. 2004.

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

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

GEETHAKARTHI, A.; PHANIKUMAR, B. R. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, 8 (3), 561–570, 2011.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and it use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society.*, n. 111, p . 3973–3993, 1960.

GONTIJO, Leonardo Cabral. **Preparação E Caracterização De Carvão Ativado De Endocarpo De Coco-Da-Baía**. 1996. 47f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo - PPFIS, 1996.

GREGG, S. J.; SING., K. S. W. **Adsorption Surface Area and Porosity**. 2 ed, London, p. 371, 1982.

GROSSMAN, M. J.; FRANCISCON, E.; PASCHOAL, J. A. R.; REYES, F. G. R.; DURRANT, L. R. Decolorization and biodegradation of reactive sulfonated azo dyes by a newly isolated *Brevibacterium* sp. strain VN-15. **Springer Plus**, v. 1, n. 37, p. 1-10, 2012.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313 – 42, jun. 2009.

GUPTA, A.; GARG, A. Utilisation of sewage sludge derived adsorbents for the removal of recalcitrant compounds from wastewater: Mechanistic aspects, isotherms, kinetics and thermodynamics. **Bioresource Technology** 194 p. 214–224, 2015.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332–340, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

HO, Y. ; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3-4, p. 171–193, mar. 1999a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 7, p. 1047-1061, fev. 2003.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios da análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOSSEIN, Mahvi Amir; BEHZAD, Heibati. Removal of Reactive Red 120 and Direct Red 81 dyes from aqueous solutions by Pumice. **Research Journal of Chemistry and Environment**. Vol.16 (1) p. 62–68, 2012.

JAIN, A.; GUPTA, V.; BHATNAGAR, A. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, n. 1, p. 31–42, jul. 2003.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenolethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v. 99, p. 1-18, 2014.

KAYRANLI, B. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, 173, 782–791, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANG, A. R. **Dyes and pigments: New research**. New York: New Science Publishers, 2009.

LANGE, L. C. et al. **Processos Construtivos de Aterros Sanitários: Ênfase no Estudo de Camadas de Cobertura como Mecanismo de Controle da Geração de Lixiviados**. In: CASTILHOS JUNIOR, A.B. (Org.). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água; prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. 1.ed. Rio de Janeiro: ABES, 2006, v. 1, p. 109-208.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

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

LEBLANC, R. J.; MATTHEWS, P.; RICHARD, R. P. Global atlas of excreta, wastewater sludge and biosolids management: moving forward the sustainable and welcome uses of a global resource. **United Nations Human Settlements Programme (UN-HABITAT)**. Canada, 2008.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation process. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p. 175–184, 2001.

MADEROVA, Z.; BALDIKOVA, E.; POSPISKOVA, K.; SAFARIK, I.; SAFARIKOVA, M. Removal of dyes by adsorption on magnetically modified activated Sludge. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, 13: p. 1653–1664, 2016.

MAGRIOTIS, Z. M.; CARVALHO, M. Z.; DE S., PRISCILA F.; ALVES, F. C.; RESENDE, R. F.; SACZK, A. A. Castor bean (*Ricinus communis* L.) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1731–1740, 2014.

MAHJOUR, B., BRAHIM, I. B. Biosorption Performance of Powdered Waste Sludge for Removal of Congo Red: Equilibrium and Kinetic Modeling, **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 6 (11), p. 3359–3370, 2015.

MALEKBALA, M. R.; KHAN, M. A.; HOSSEINI, S.; ABDULLAH, L. C.; CHOONG, T. S. Y. Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 21, p.369–377, 2015.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V C. AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v.69, p.210–223. 2006.

MARIÍN, S. L. A.; ROCHA, R. D.C. da; LIMA, V. A de. Caracterização físico-química de bagaço de maçã para sua posterior utilização como adsorvente. **Synergismus scientifica UTFPR**, v. 10, n. 01, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, nº 7. 1993.

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

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

MENENDEZ, J. A; DOMÍNGUEZ, A.; INGUANZO, M.; PIS J .J. Microwave induced drying, pyrolysis and gasification (NWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 74, p. 406–412, 2005.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2002.

MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Activated carbons from sewage sludge: Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 377–382, 2011.

MONTAÑO, G. J. **Combination of advanced oxidation processes and biological treatment for commercial reactive azo dyes removal.** (PhD Tesis), 2007. Universitat Autònoma de Barcelona.

MOSCOFIAN, A. S. de O. **Filossilicatos de Magnésio e Sílicas Mesoporosas Organofuncionalizados para o Uso na Remoção de Corantes Industriais,** Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2009.

MUBARAK, N. S. A.; JAWAD, Ali H.; NAWAWI, W. I. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Reactive Red 120 dye adsorption by chitosan beads from aqueous solution. **Energy, Ecology and Environment**, 2016.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção - Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), p. 256, 2014.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Application of “waste” metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 763–772, 2003.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. **Journal of Colloid and Interface Science** 270, p. 255–261, 2004.

OGAWA, T.; WATANA, J.; EGUCHI, K.; OSHIMA, Y. Synthesis of polysiloxane-modified silica hybrid particles by a high temperature water technology, **Polymer** 51, p. 2836–2842, 2010.

OLIVEIRA, D. P.; CARNEIRO, P. A.; SAKAGAMI, M. K.; ZANONI, M. V. B.; UMBUZEIRO, G. A. Chemical characterization of a dye processing plant effluent-identification of the mutagenic components. **Mutation Research**, v. 626, n. 1-2, p. 135–42, jan. 2007.

PALA, A.; TOKAT, E. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2920–5, jun. 2002.

PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2343–2353, 2009.

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

PONNUSAMI, V.; SRIVASTAVA, S. N. Studies on application of teak leaf powders for the removal of color from synthetic and industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 1159–62, set. 2009.

PROLA, L. D. T.; ACAYANKA, E.; LIMA, E. C.; UMPIERRESA, C. S.; VAGHETTI, J. C. P.; SANTOS, W. O.; LAMINSI, S.; DJIFON, P. T. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Industrial Crops and Products** 46, p. 328–340, 2013.

QADA, E. N. E.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam-activated bituminous 127 coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v.124, p.103–110, 2006.

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

RAMALHO, R. S. Introduction to wastewater treatment process. London: Academic press, inc, 1977.

RASSOL, K.; LEE, D. S. Characteristics, kinetics and thermodynamics of Congo Red biosorption by activated sulfidogenic sludge from an aqueous solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 571–580, 2015.

REIS, G. S.; SAMPAIO, C. H.; LIMA, E. C.; WILHELM, M. Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 497, 304–31, 2016.

RIGOBELLO, E. S. **Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de águas**. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Ciência, Universidade de São Paulo, 2012.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G. MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247–55, maio 2011.

ROSA, S. da. **Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAGGIORO, E. M.; MACHADO, C. R. de A.; CAMPOS, J. C.; PEREIRA, L. P. dos S.; SILVA, Y. G. Leite. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. **Revista Ambiente e Água**, Vol 10, Nº 4, p. 915–927, 2015.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Surface chemical functionality of activated carbons and adsorption of polar molecules at low relative pressure. **Interface Science**, p. 166–167, [S.d.].

SARA, D.; TUSHAR, K. S. Removal of anionic dye Congo Red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Res** 46: p. 1933–1946, 2012.

SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K. C.; SANTOS, J. B. O.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A., Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: Kinetic and equilibrium studies. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 27, 289–298, 2010.

SCHMIDT, J. P. Understanding Phytotoxicity Thresholds for Trace Elements in Land-Applied Sewage Sludge. **Journal of Environmental Quality**, v. 26, p. 4–10, 1997.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. J. **Indústrias de Processos Químicos**. 4.P Ped. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., p. 652, 654–655, 660, 1980.



SHU, Y-H; CHANG, C-M. Pre-ozonation coupled with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C.I Direct Black 22 wastewater. **Journal of Hazardous Materials – B**, v. 121, p. 127-133, 2005.

SIGMA ALDRICH [S.d]. Disponível em:

<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r0378?lang=pt&region=BR>>. Acesso em: março 2017.

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

SILVA, R. P. da. **Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioissorvente em reatores contínuos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2005.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEW, T. IUPAC Recommendations - Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J. D. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2569–94, jun. 2009.

Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, 2015 (SNIS 2015) – Ministério das Cidades. Disponível em: < <http://www.snis.gov.br/>>.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado Com Alto Teor de Cinzas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 1998.

SONAI, G. G.; SOUZA, S. M. A. Guelli U. de; OLIVEIRA, D. de; SOUZA, A. A. U. de. The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of Environmental Management** 168, 149–156, 2016.

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

SOUZA, M. C. B. V.; da CUNHA, M. F. V.; DE SOUZA, N. A. Luz e o Desenvolvimento da Indústria da Química Orgânica desde a Antiguidade. **Revista Virtual de Química**, v. 7 (1), p. 103-111, 2015.

SUN, X.; OU, H.; MIAO, C.; CHEN, L. Removal of sudan dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 22, p. 373–377, 2015.

TAN, C.; YAXIN, Z.; WANG, H.; LU, W.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y.; REN, L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, **Bioresour. Technol.** 164, p. 47–54, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)** Pure Appl. Chem. 2015.

U.S. EPA, 1996. Best Management practices for pollution prevention in textile industry, manual. 625R96004, Cincinnati, USA.

U.S. EPA, 1997. Profile of the Textile Industry. Environmental Protection Agency. Washington, USA.

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

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U. de; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U. de; VALLE, J. A. B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v. 16 n. 3. Jul/set 2011. p. 245–252.

VESILIND, A. P.; RAMSEY, T. B. Effect of drying temperature on the fule value of wastewater sludge. **Waste Management and Research**, v. 14, n. 2, p. 189–196, 1996.

VILAR, V. J. P. **Remoção de íões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de agar**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2006.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. In: VON SPERLING, M (Org.). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v. 1. 3. ed. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 2007. 456p.

XIMENES, R. E.; SILVA, A.; BALBINO, D.; POLETTI, M. E.; MAIA, A. F. Development of ananthropomorphic head phantom using dolomite and polymethyl methacrylate for dosimetry in computed tomography, **Radiat. Phys. Chem.** v. 117, p. 203–208, 2015.

YOUSSEF, A. M.; EI-NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. Sorption Properties of Chemically-Activated Carbons 1. Sorption of Cadmium (II) Ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 235, p. 153, 2004.

WERTHER, J.; OGADA, T. Sewage sludge combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 25, n. 1, p. 55–116, 1999.

WU, C.; SONG, M.; JIN, B.; WU, Y.; HUANG, Y. Effect of biomass addition on the surface and adsorption characterization of carbon-based adsorbents from sewage sludge. **Journal of Environmental Sciences**, 25(2) 405–412, 2013.

ZAMORA, P. P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, Vol. 25, N°1, p. 78–82, 2002.

ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, n. 1, p. 355–363, jan. 2011.

ZISSI, U.; LYBERATOS, G.; PAVLOU, S.; **J. Ind. Microbiol. Biotechnol.**1997,19 49.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dye and pigments**. 3 ed. Zurich: Verlag Helvetica Chimica Acta AG, 2003.

**APÊNDICE A – Planilha completa dos ensaios cinéticos com as médias das remoções do corante nos intervalos de tempo pré-determinados**

**Tabela 26 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico DCCR para o lodo *in natura***

pH	T (°C)	Tempo (minutos)															Média	DP
		1	3	5	10	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	480		
4,7	35	16,41	17,20	17,61	17,26	17,58	14,97	16,20	16,95	20,18	17,38	21,04	22,95	21,12	23,68	23,24	18,92	2,84
10,3	35	18,55	18,34	20,48	19,36	16,48	11,83	11,55	12,05	5,18	2,15	5,81	2,42	2,45	3,14	4,91	10,31	6,97
4,7	55	19,15	20,25	19,50	18,89	19,09	19,52	24,23	21,55	22,52	25,27	25,73	27,36	28,89	29,49	28,19	23,31	3,93
10,3	55	9,62	8,71	10,56	1,35	2,61	1,19	1,49	0,93	1,21	0,60	1,75	0,95	0,84	1,38	0,56	2,92	3,53
3,5	45	23,06	23,51	23,27	22,12	26,04	27,35	24,03	28,54	26,43	32,84	32,03	33,04	36,72	36,91	36,59	28,83	5,40
11,5	45	18,86	18,9	20,02	15,86	14,98	10,69	5,44	5,86	12,76	3,56	8,79	5,73	7,15	4,37	3,39	10,42	6,01
7,5	30	10,47	11,01	12,43	13,84	12,12	13,31	12,63	12,18	9,81	10,53	7,27	9,65	6,40	6,87	7,69	10,41	2,43
7,5	60	15,40	15,15	12,79	10,79	10,38	7,14	6,48	6,11	7,33	1,19	2,94	7,71	4,71	2,69	0,59	7,43	4,71
7,5	45	13,95	11,35	10,10	11,94	5,48	8,73	4,12	5,36	10,86	6,51	10,63	10,46	8,17	5,44	2,94	8,40	3,26
7,5	45	15,15	13,24	11,20	11,23	8,98	10,84	7,51	5,15	9,95	4,08	7,58	7,36	8,57	9,01	2,95	8,85	3,30
7,5	45	14,01	13,31	11,42	10,49	7,14	7,57	6,59	5,51	9,96	5,87	10,72	10,07	8,02	5,48	3,03	8,61	3,13

Legenda: Média da triplicata do ensaio cinético; DP (desvio padrão)

**Tabela 27 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico DCCR para o lodo pirolisado**

pH	T (°C)	Tempo (minutos)															Média	DP
		1	3	5	10	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	480		
4,7	35	78,50	84,11	88,33	89,95	92,18	92,29	91,03	94,05	95,75	95,86	97,22	96,33	93,18	95,66	95,38	91,99	5,13
10,3	35	78,39	80,24	82,32	90,71	88,25	89,44	91,23	91,43	91,83	92,41	90,64	91,30	89,44	92,03	91,51	88,75	4,56
4,7	55	83,32	84,61	89,04	89,70	93,02	96,61	95,63	96,90	95,34	97,00	97,25	96,50	96,43	94,51	96,05	93,46	4,61
10,3	55	84,83	86,56	86,94	93,85	93,73	92,95	92,77	92,09	93,83	94,37	93,99	92,72	92,91	91,66	92,16	91,69	3,02
3,5	45	82,80	85,48	86,51	88,85	90,74	94,04	94,16	94,66	91,41	91,84	93,52	93,88	94,08	93,64	93,93	91,30	3,73
11,5	45	47,42	51,31	55,50	56,85	74,27	84,44	85,27	84,88	80,30	79,28	82,51	82,74	83,92	85,80	85,45	74,66	14,12
7,5	30	64,26	68,30	69,32	72,85	78,60	85,27	82,94	85,92	86,86	89,20	91,67	94,66	92,92	94,38	93,43	83,37	10,31
7,5	60	65,55	73,62	73,80	80,11	86,56	86,91	90,27	87,99	90,37	91,09	94,13	93,44	93,26	93,52	93,21	86,26	8,88
7,5	45	66,56	73,75	78,27	81,10	81,23	89,43	89,15	90,65	91,44	92,69	94,67	92,67	93,08	93,97	93,05	86,78	8,56
7,5	45	68,29	75,13	73,25	79,63	83,73	83,95	89,26	88,30	90,01	89,51	93,52	92,37	91,51	92,83	91,09	85,49	7,95
7,5	45	67,73	76,12	75,07	80,48	82,45	84,63	86,92	89,07	90,58	89,39	93,51	92,65	92,15	92,99	91,61	85,69	7,82

Legenda: Média da triplicata do ensaio cinético; DP (desvio padrão)

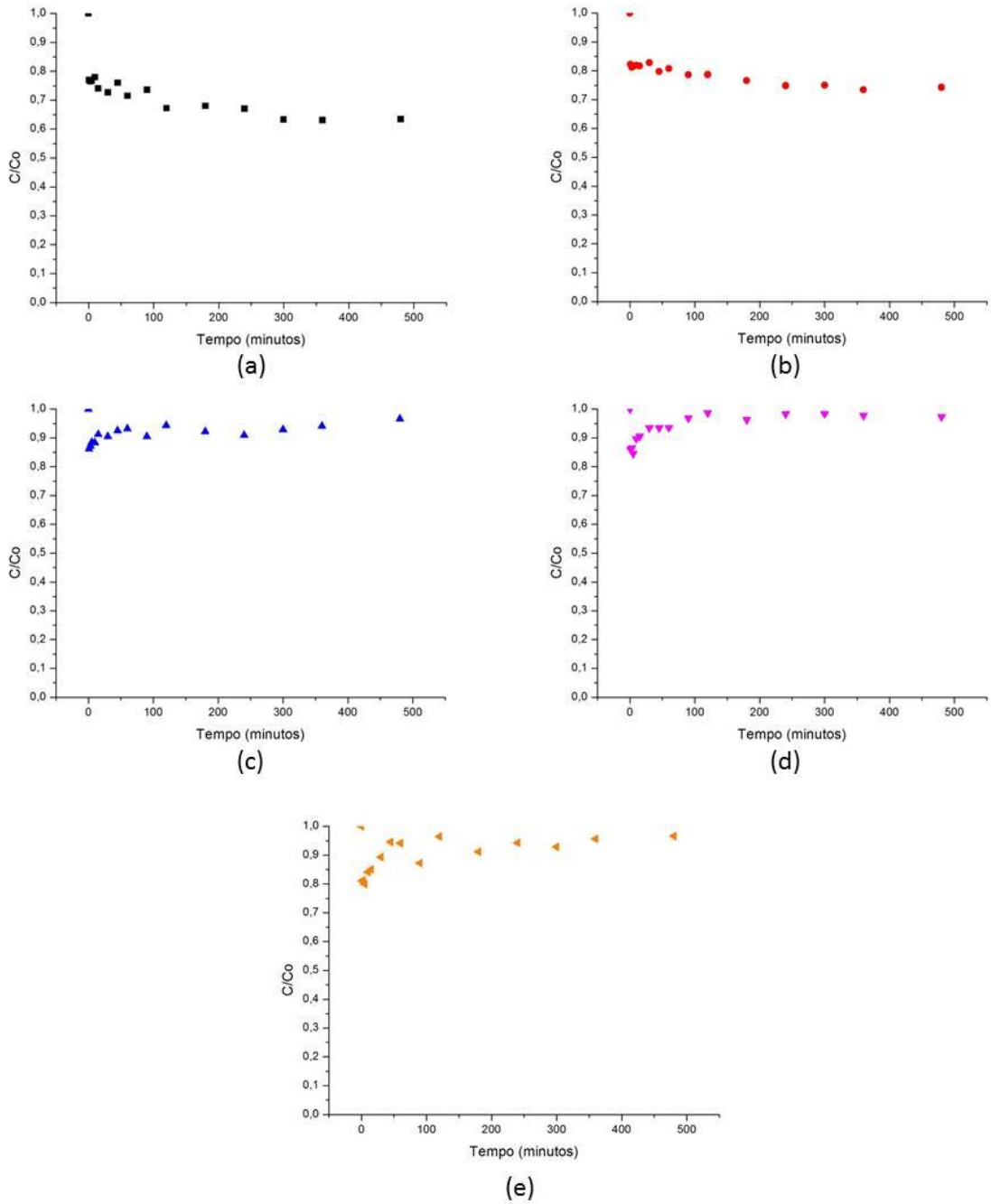
**Tabela 28 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos com base no planejamento estatístico DCCR para o lodo funcionalizado com HNO<sub>3</sub>**

pH	T (°C)	Tempo (minutos)															Média	DP
		1	3	5	10	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	480		
4,7	35	96,48	96,2	96,39	96,86	97,51	97,99	98,13	98,14	97,94	96,68	97,29	96,82	97,16	95,83	94,33	96,92	1,02
10,3	35	89,42	91,00	91,01	92,68	93,07	92,79	93,39	93,71	93,14	93,10	93,46	93,07	92,58	92,14	91,77	92,42	1,17
4,7	55	94,28	95,99	96,41	96,87	96,95	97,4	97,83	97,94	98,04	97,95	97,98	98,11	96,25	96,91	94,47	96,89	1,24
10,3	55	88,66	90,61	91,69	92,41	91,97	92,41	93,84	93,85	93,20	93,81	93,6	92,82	89,67	91,84	89,53	91,99	1,69
3,5	45	95,36	96,21	96,98	96,69	96,74	96,68	97,02	97,21	96,69	96,57	96,68	96,29	96,09	94,62	94,97	96,32	0,76
11,5	45	93,92	93,97	95,57	96,45	95,83	97,28	97,64	97,19	97,30	97,49	97,61	96,53	97,55	96,43	96,49	96,48	1,22
7,5	30	96,10	95,84	96,78	96,94	97,20	97,28	97,49	97,33	97,47	95,22	95,57	96,23	97,05	96,57	95,72	96,59	0,75
7,5	60	95,44	96,30	97,18	97,57	97,74	97,94	98,02	98,20	98,35	98,48	98,66	98,52	98,66	97,87	97,81	97,78	0,90
7,5	45	96,91	97,34	97,83	96,90	96,85	97,07	96,94	96,21	95,69	96,68	96,74	96,57	95,46	95,94	96,20	96,62	0,63
7,5	45	96,83	96,25	96,76	96,72	97,14	97,15	97,10	96,76	96,13	96,48	96,49	96,66	95,97	96,38	95,66	96,57	0,43
7,5	45	96,42	96,22	96,56	96,67	97,28	97,19	96,40	96,58	96,04	96,49	96,13	96,87	96,31	96,30	95,84	96,49	0,40

Legenda: Média da triplicata do ensaio cinético; DP (desvio padrão)

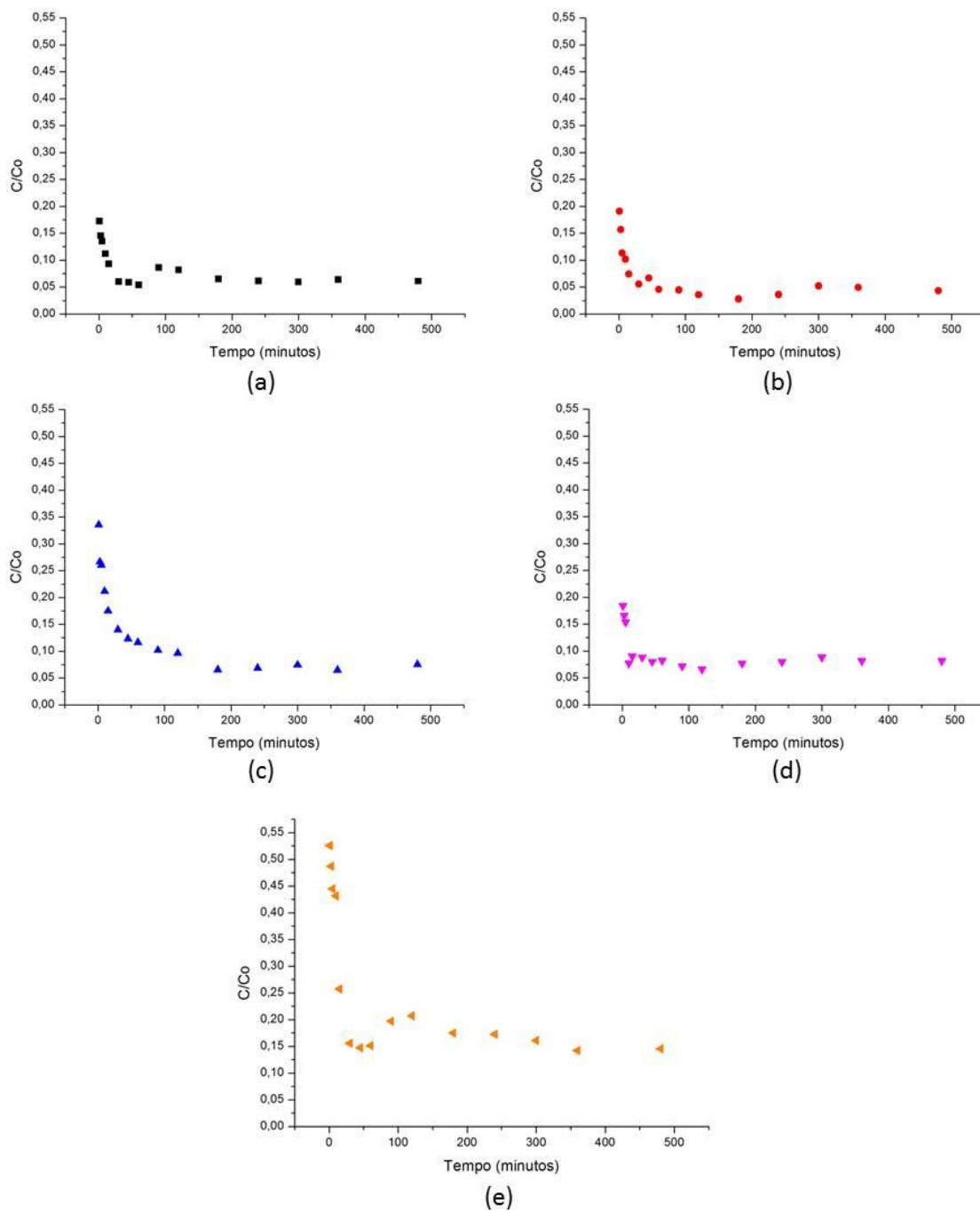
**APÊNDICE B - Influência do pH e tempo de equilíbrio de adsorção do corante em diferentes valores de pH**

**Figura 41 - Influência do pH e tempo de equilíbrio da adsorção de corante para lodo *in natura* em pH (a) 3,5; (b) 4,7; (c) 7,5; (d) 10,3 e (e) 11,5**



Fonte: Autoria própria (2018)

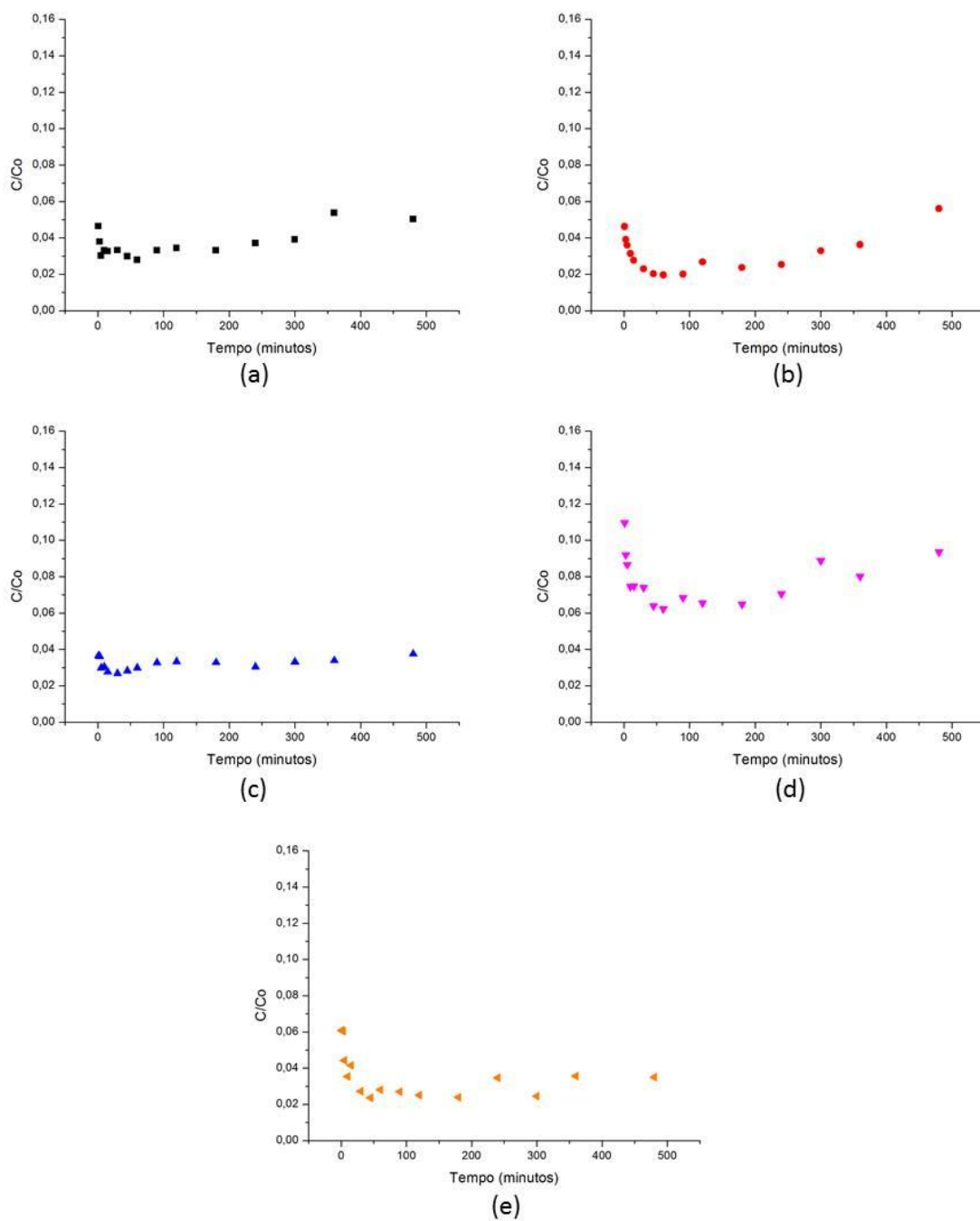
Figura 42 - Influência do pH e tempo de equilíbrio da adsorção de corante para lodo pirolisado em pH (a) 3,5; (b) 4,7; (c) 7,5; (d) 10,3 e (e) 11,5



Fonte: Autoria própria (2018)



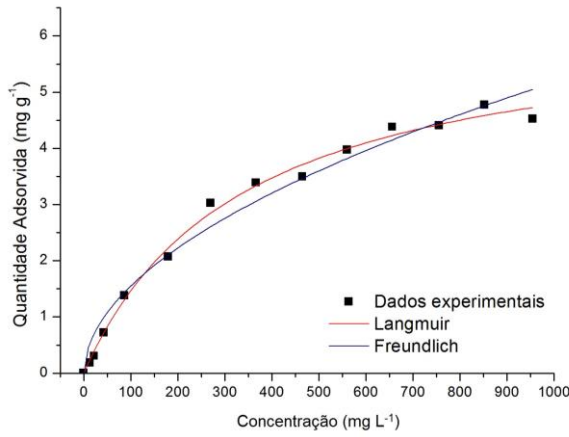
Figura 43 - Influência do pH e tempo de equilíbrio da adsorção de corante para lodo funcionalizado com  $\text{HNO}_3$  em pH (a) 3,5; (b) 4,7; (c) 7,5; (d) 10,3 e (e) 11,5



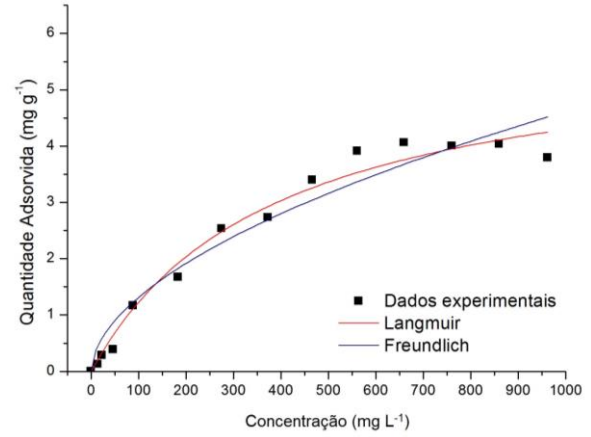
Fonte: Autoria própria (2018)

## APÊNDICE C - Isotermas de adsorção do corante RR 120

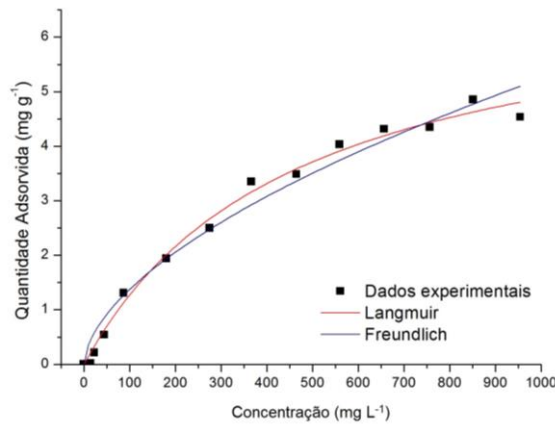
Figura 44 - Isotermas de adsorção do corante RR 120 em lodo *in natura*



(a) pH 3,5; T 57,6 °C



(b) pH 3,5; T 57,6 °C

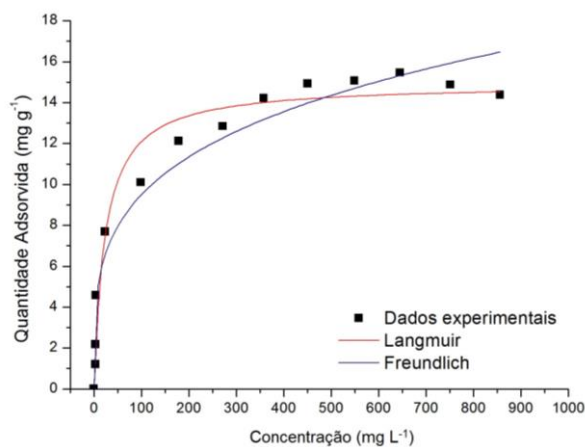


(c) pH 3,5; T 57,6 °C

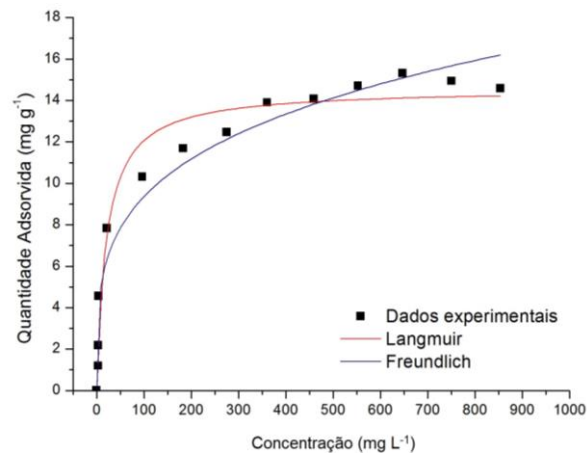
Tabela 29 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em lodo *in natura*

Amostras		pH	Temp. (°C)	Langmuir			
				$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
LI	a	3,5	57,6	6,38 (0,24)	0,0029 (2,98x10 <sup>-4</sup> )	0,99415	0,01868
	b	3,5	57,6	5,95 (0,47)	0,0026 (5,06x10 <sup>-4</sup> )	0,97976	0,05406
	c	3,5	57,6	7,11 (0,41)	0,0022 (2,85x10 <sup>-4</sup> )	0,99163	0,02807
				Freundlich			
				$k_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
	a	3,5	57,6	0,14 (0,03)	0,5227 (0,16)	0,97389	0,08334
b	3,5	57,6	0,11 (0,04)	0,5454 (0,21)	0,94858	0,13733	
c	3,5	57,6	0,09 (0,03)	0,5804 (0,15)	0,97291	0,09084	

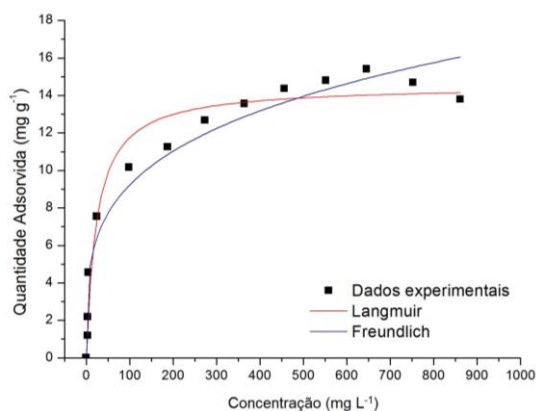
Figura 45 - Isotermas de adsorção do corante RR 120 em lodo pirolisado



(a) pH 3,5; T 60 °C



(b) pH 3,5; T 60 °C

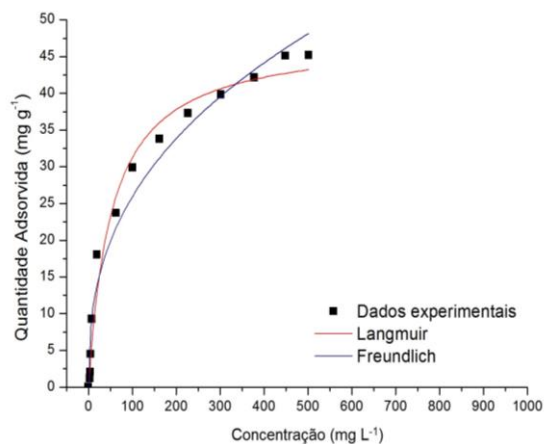


(c) pH 3,5; T 60 °C

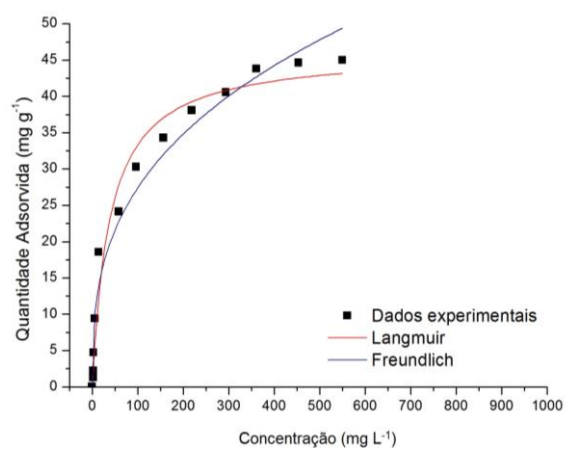
Tabela 30 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em lodo pirolisado

Amostras		pH	Temp. (°C)	Langmuir				
				$Q_{\text{áxx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	
LP	a	3,5	60	14,92 (0,48)	0,0428 (0,01)	0,9642	1,17343	
	b	3,5	60	14,56 (0,45)	0,0484 (0,01)	0,9645	1,11619	
	c	3,5	60	14,52 (0,49)	0,0424 (0,01)	0,9604	1,22568	
					Freundlich			
					$k_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
	a	3,5	60	2,92 (0,52)	0,2564 (0,45)	0,9462	1,76495	
b	3,5	60	2,89 (0,48)	0,2555 (0,43)	0,9518	1,51752		
c	3,5	60	2,82 (0,50)	0,2571 (0,44)	0,9476	1,62337		

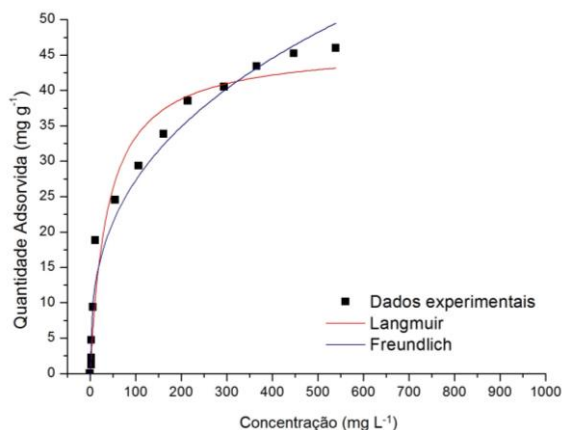
Figura 46 - Isotermas de adsorção do corante RR 120 em lodo funcionalizado



(a) pH 5,4; T 60 °C



(b) pH 5,4; T 60 °C



(c) pH 5,4; T 60 °C

Tabela 31 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em lodo funcionalizado

Amostras		pH	Temp. (°C)	Langmuir				
				$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	
LF	a	5,4	60	47,74 (1,83)	0,019 (0,003)	0,98198	5,5305	
	b	5,4	60	46,18 (1,94)	0,0259 (0,005)	0,97413	8,06906	
	c	5,4	60	46,21 (2,32)	0,0261 (0,006)	0,96311	11,63688	
					Freundlich			
					$k_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
	a	5,4	60	4,44 (0,88)	0,38327 (0,24)	0,96313	11,3181	
b	5,4	60	5,59 (1,03)	0,34516 (0,26)	0,96136	12,0534		
c	5,4	60	5,36 (1,02)	0,35342 (0,27)	0,96054	12,44695		