

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

DAIANE CRISTINA DE FREITAS

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 EM
SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO ADSORVENTE ALTERNATIVO
DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO (BIOCARVÃO)**

TESE DE DOUTORADO

CURITIBA
2020

DAIANE CRISTINA DE FREITAS

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 EM
SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO ADSORVENTE ALTERNATIVO
DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO (BIOCARVÃO)**

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Civil, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Curitiba. Área de concentração: Meio ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Karina Querne de Carvalho Passig
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

CURITIBA
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Freitas, Daiane Cristina de

Adsorção e dessorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando adsorvente alternativo de lodo de esgoto sanitário (biocarvão) [recurso eletrônico] / Daiane Cristina de Freitas. --2020.

1 arquivo texto (177 f.): PDF; 3,74 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 27 jul. 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 156-172.

1. Engenharia civil - Teses. 2. Reaproveitamento (Tecnologia química) - Resíduos. 3. Adsorção - Poluição. 4. Lodo de esgoto. 5. Efluentes - Estações de tratamento I. Carvalho, Karina Querne de, orient. II. Passig, Fernando Hermes, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 624

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Mangueira



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE Nº 17

A Tese de Doutorado intitulada: **ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO ADSORVENTE ALTERNATIVO DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO (BIOCARVÃO)**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Daiane Cristina de Freitas**, no dia 15 de julho de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, área de concentração: Meio Ambiente, linha de pesquisa: Saneamento e Recursos Hídricos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA:

Profª. Drª. Karina Querne de Carvalho Passig - Presidente - UTFPR

Profª. Drª. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues - UTFPR

Profª. Drª. Lucila Adriani Coral - UTFPR

Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi - UFPR

Profª. Drª. Cristina Benincá - FURG

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, 15 de julho de 2020.

Dedico este trabalho ao meu irmão Lucas (*in memoriam*)
que sempre me apoiou e se orgulhou de mim!
Hoje tenho a certeza que ele é a estrela
mais brilhante, é o meu anjo no céu.
Aquele que me dá forças e me faz
continuar neste caminho da vida,
que ele soube tão bem trilhar!!!

AGRADECIMENTOS

Ao encerrar esta caminhada, expresso minha gratidão...

A Deus e a Nossa Mãe Maria por sempre estarem comigo. Dou-lhes graças por me permitirem viver esta etapa e nunca desistir.

Aos meus pais Antônio de Freitas e Sônia Aparecida Denardo de Freitas por serem meus grandes exemplos de perseverança e fé, por todos os valores ensinados, todo amor, carinho e apoio.

Ao meu irmão Lucas Antônio de Freitas (*in memoriam*) que partiu no decorrer desta minha caminhada, foi nele que busquei forças para continuar. Eterna é minha gratidão pelo privilégio de conviver com um ser humano tão doce, seu riso fácil estava sempre acompanhado de um abraço apertado, foi meu grande incentivador e agora olha por mim lá do céu.

Ao meu esposo André Guerra por toda paciência e amor dedicados ao longo desses anos, foi ele quem conviveu diariamente com os altos e baixos desta jornada. Obrigada por acreditar em mim e me fazer enxergar que sou capaz.

Ao meu irmão José Vitor de Freitas por existir e me apoiar sempre, por ser ombro amigo e estar pronto a ajudar em qualquer situação. Obrigada por me socorrer em todos os momentos, por cuidar de mim mesmo longe e por todo amor que transmite.

A minha sobrinha Maria Clara Denardo de Freitas pelo seu amor incondicional, pelas suas ligações e cartinhas repletas de carinho. Eu não seria nada sem você princesa, você é meu orgulho, presente de Deus em minha vida.

A minha avó Aparecida Maria da Cunha Denardo e tia Solange Denardo pelas orações, apoio e palavras amigas.

Sou eternamente grata a vocês minha família, pois sempre me apoiaram, foram compreensivos em minhas ausências e amorosos em todos os instantes. Amo vocês!!!

Agradeço a minha orientadora Karina Querne de Carvalho Passig e coorientador Fernando Hermes Passig pela orientação e dedicação prestados em minha pesquisa.

Aos componentes da banca de qualificação e defesa final Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues, Lucila Adriani Coral, Marcelo Kaminski Lenzi, Cristina Benincá e Vitor Jorge Pais Vilar por todos os ensinamentos e contribuições.

A Rúbia Camila Ronqui Bottini pelo auxílio na realização das análises de FTIR e metais no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) do Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Curitiba.

Ao Alexandre José Gonçalves pelo auxílio nas análises de MEV/EDS 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 ceder os laboratórios e equipamentos para a realização da moagem e análise granulométrica dos materiais e ao Gustavo Macioski e Felipe Perretto pelo auxílio nas análises de massa específica real, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e porosimetria de mercúrio 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.

Ao Professor Helton José Alves e ao Lázaro Gasparini do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal Do Paraná (Campus Palotina) pelo auxílio na realização da análise textural por adsorção/dessorção de N₂.

A Izadora Consalter Pereira, Mariana Irene Hoppen, Regiane Cristina Ferreira e Luciane Lemos do Prado pela amizade, gentileza, ensinamentos, conhecimentos repassados e contribuição para a realização da pesquisa.

A todos os meus colegas do LabSan, que conviveram diariamente o ambiente da pesquisa comigo. Em especial aos companheiros de caminhada Jonar Roth, Thiago Castanho, Lucas Cabral, Samara Faria, Isabele Stresser, Ruana Franzoni, Paula Lopes, José Gustavo Ramos e Jossy Brasil que me ajudaram e me proporcionaram risadas em meio a tantas horas de laboratório.

Agradeço ainda a Isabele Stresser e Samara Faria pelo desenvolvimento da pesquisa em conjunto, muito obrigada meninas!

Agradeço também as minhas amigas e companhias diárias de laboratório Aldria Diana Belini, Jéssica Luiza Bueno Trevisani e Francine Leal Zanetti, vocês foram essenciais no desenvolvimento dessa pesquisa, aprendi e cresci muito com vocês, tanto pessoal, quanto profissionalmente. Muito obrigada pela amizade, apoio, compreensão e pelas tantas comilanças e conversas que curavam momentos de loucura e trazia tudo de volta ao eixo. Amo vocês!

A Ellen Caroline Baettker que sempre me apoiou e me incentivou a seguir, obrigada por sempre estar disposta a me ajudar e por estar sempre comigo.

A Thamara Passini com quem dividi apartamento em Curitiba durante alguns anos, obrigada por sua amizade, carinho e apoio.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR Campus Curitiba pelos equipamentos e espaço físico cedido.

Aos professores do PPGEC pelos ensinamentos, obrigada por todo o conhecimento transmitido.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)
– Código de Financiamento 001 pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos os servidores e colaboradores da UTFPR.

Em especial ao Sr. Salvador que inúmeras vezes consertou os equipamentos no laboratório e ao pessoal da manutenção que sempre esteve disposto a ajudar.

As meninas da limpeza que mantém o ambiente limpo e organizado.

Aos porteiros e seguranças que zelam pelo bem estar e segurança de todos.

A todos aqueles que passaram pela minha vida e me inspiraram a ser melhor.

E por fim, obrigada a todos que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização da pesquisa.

A todos meu muito obrigada!!!

“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”
Antoine de Saint-Exupéry (1900 – 1944)

RESUMO

FREITAS, D. C. **Adsorção e dessorção do corante Preto reativo 5 em solução aquosa utilizando adsorvente alternativo de lodo de esgoto sanitário (biocarvão)**. 2020. 177 f. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

O lodo de esgoto é considerado um passivo ambiental devido à quantidade gerada e a problemática na destinação. Uma alternativa de destino deste resíduo seria sua transformação em biocarvão para ser utilizado na remoção de outros poluentes, como por exemplo, os corantes sintéticos. A maioria destes corantes são de difícil degradação e quando presentes em efluentes que são descartados em corpos hídricos, podem trazer prejuízos à fauna e flora aquática. Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi investigar a capacidade adsortiva e dessortiva do lodo de esgoto previamente pirolisado (LP) e funcionalizado (LF) na remoção do corante Preto Reativo 5. Os adsorventes foram caracterizados por meio de análises físicas, químicas e texturais. Posteriormente, foram realizados os ensaios cinéticos de acordo com planejamento estatístico empregando o delineamento composto central rotacional (DCCR) fatorial 2^3 , variando pH da solução, temperatura do ensaio e massa de adsorvente. Os ensaios de equilíbrio de adsorção por meio das isotermas e determinação das propriedades termodinâmicas foram realizados a partir da condição ótima verificada pela desejabilidade no planejamento estatístico. Na dessorção foram testadas soluções regenerantes, sendo o melhor foi utilizado na dessorção, bem como nos ciclos de adsorção/dessorção. Para a adsorção em fluxo contínuo, foi realizado o DCCR 2^3 , variando-se vazão de entrada, concentração de RB 5 e massa de adsorvente. Na condição ótima obtida no planejamento foram tratados efluente têxtil e efluente têxtil fortificado com o RB 5. O mesmo foi aplicado para a condição ótima obtida na cinética de adsorção em batelada. Com a realização das caracterizações físicas, químicas e texturais verificou-se que os adsorventes apresentaram características de mesoporosidade e que os poros presentes no material são maiores que a molécula do corante, o que evidencia a capacidade de adsorção dos adsorventes alternativos propostos. As eficiências de adsorção obtidas para os adsorventes nas condições ótimas obtidas pela desejabilidade foram de 72% para LP e 99% para LF. Na adsorção, o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,98$) para ambos os adsorventes. Quanto a investigação da capacidade adsortiva, foram ajustados os modelos Sigmóide e Wu para LP e LF, respectivamente. O processo de adsorção ocorreu de forma exotérmica ($-327,86 \text{ kJ mol}^{-1}$) para LP e endotérmica ($23,03 \text{ kJ mol}^{-1}$) para LF, sendo que para ambos a adsorção foi espontânea e termodinamicamente favorável. No processo de dessorção, o melhor ajuste foi obtido para o modelo de pseudo-segunda ordem ($0,326$ e $1,233 \text{ mg g}^{-1}$ para LP e LF, respectivamente) e o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados na isoterma, tanto para LP ($0,348 \text{ mg g}^{-1}$ e $R^2 0,75$), quanto para LF ($0,660 \text{ mg g}^{-1}$ e $R^2 0,63$). A dessorção ocorreu de forma exotérmica ($-278,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ para LP e $-104,21 \text{ kJ mol}^{-1}$ para LF), com afinidade entre adsorvato e adsorvente, de forma espontânea e termodinamicamente favorável. Ainda, foi proposto mecanismo adsortivo por pontes de hidrogênio para o LP e por interação eletrostática para LF. Já o mecanismo dessortivo foi impedido principalmente pela quimiossorção presente. Por fim, com a realização dessa pesquisa pode-se concluir que o lodo de esgoto pode ser utilizado como adsorvente alternativo, pois as análises realizadas indicam seu bom desempenho no processo.

Palavras-chave: Reaproveitamento de Resíduo. Coluna de leito fixo. Efluente têxtil. Mecanismo adsortivo/dessortivo.

ABSTRACT

FREITAS, D. C. **Adsorption and desorption of reactive Black 5 dye in aqueous solution using alternative sanitary sewage sludge (biochar) adsorbent**. 2020. 177 p. Thesis (Undergraduate in Civil Engineering) – Undergraduate Program in Civil Engineering, The Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2020.

Sewage sludge is considered an environmental liability due to the amount generated and the problem in the destination. An alternative destination for this waste would be its transformation into biochar to be used to remove other pollutants, such as synthetic dyes. Most of these dyes are difficult to degrade and when present in effluents that are discarded in water bodies, they can cause damage to aquatic fauna and flora. In this sense, the objective of this research was to investigate the adsorptive and desorption capacity of previously pyrolyzed (LP) and functionalized (LF) sewage sludge in the removal of Reactive Black 5 dye. The adsorbents were characterized using physical, chemical, and textural analyzes. Subsequently, kinetic tests were performed according to statistical planning using the factorial central rotational composite design (DCCR) 2^3 , varying the pH of the solution, test temperature, and mass of adsorbent. The adsorption equilibrium tests employing isotherms and determination of thermodynamic properties were performed based on the optimal condition verified by the desirability in statistical planning. In the desorption, regenerating solutions were tested, the best being used in the desorption, as well as in the adsorption/desorption cycles. For continuous flow adsorption, DCCR 2^3 was performed, varying the input flow, RB 5 concentration and adsorbent mass. In the optimum condition obtained in the planning, textile effluent and textile effluent fortified with RB 5 were treated. The same was applied for the optimal condition obtained in batch adsorption kinetics. With the realization of the physical, chemical, and textural characterizations it was found that the adsorbents showed characteristics of mesoporosity and that the pores present in the material are larger than the dye molecule, which shows the adsorption capacity of the proposed alternative adsorbents. The adsorption efficiencies obtained for the adsorbents under the optimal conditions obtained by the desirability were 72% for LP and 99% for LF. In adsorption, the best fit of the experimental data was obtained for the pseudo-second order kinetic model ($R^2 > 0.98$) for both adsorbents. As for the investigation of adsorptive capacity, the Sigmoid and Wu models were adjusted for LP and LF, respectively. The adsorption process occurred exothermic ($-327.86 \text{ kJ mol}^{-1}$) for LP and endothermic ($23.03 \text{ kJ mol}^{-1}$) for LF, and for both adsorption was spontaneous and thermodynamically favorable. In the desorption process, the best fit was obtained for the pseudo-second order model (0.326 and 1.233 mg g^{-1} for LP and LF, respectively) and the Langmuir model was the one that best fit the data in the isotherm, both for LP (0.348 mg g^{-1} and $R^2 0.75$), and for LF (0.660 mg g^{-1} and $R^2 0.63$). Desorption occurred exothermically ($-278.26 \text{ kJ mol}^{-1}$ for LP and $-104.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ for LF), with spontaneous and thermodynamically favorable affinity between adsorb and adsorbent. Also, an adsorptive mechanism by hydrogen bonds for LP and electrostatic interaction for LF was proposed. The desorption mechanism was prevented mainly by the present chemisorption. Finally, with the completion of this research, it can be concluded that sewage sludge can be used as an alternative adsorbent, as the analyzes performed indicate its good performance in the process.

Key words: Reuse of waste. Fixed bed column. Textile effluent. Adsorptive/desorptive mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das isotermas.	31
Figura 2 - Classificação das histereses de adsorção.	33
Figura 3 - Representação dos mesoporos e microporos.	34
Figura 4 - Diferentes formas de isotermas de adsorção em solução aquosa.	36
Figura 5 - Classificação das isotermas de adsorção.	38
Figura 6 - Curva de ruptura em coluna de leito fixo.	46
Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho.	48
Figura 8 - Estrutura química do corante RB 5.	51
Figura 9 - Representação da estrutura molecular e das dimensões da molécula do corante RB 5.	51
Figura 10 - Montagem da coluna de leito fixo: a) Visão geral; b) Detalhe do preenchimento.	72
Figura 11 - pKa do RB 5. a) Dados experimentais; b) Primeira derivada.	75
Figura 12 - Espectrograma da amostra de RB 5.	76
Figura 13 - Valores de pH _{pcz} antes da adsorção para: a) LI; b) LP; c) LF; d) LI, LP e LF.	80
Figura 14 - Espectrogramas das amostras de lodo. a) LI antes da adsorção; b) LP antes da adsorção; c) LP após a adsorção; d) LF antes da adsorção e e) LF após a adsorção.	81
Figura 15 - Fotomicrografias obtidas por MEV antes da adsorção, para LI (a) 2000 x; (b) 4000 x; LP (c) 2000 x; (d) 4000 x; LF (e) 2000 x; (f) 4000 x.	86
Figura 16 - Difractometria de Raios X do lodo de esgoto antes da adsorção, para a) LI; b) LP e c) LF.	88
Figura 17 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial do lodo, antes da adsorção: a) LI; b) LP; c) LF.	91
Figura 18 - Representação gráfica da análise de porosimetria de mercúrio, antes da adsorção, para: a) LI; b) LP; LF.	93
Figura 19 - Variação do diâmetro dos poros das amostras de lodo LP e LF.	97
Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos adsorventes LP e LF.	98
Figura 21 - Curva de calibração para o RB 5 obtida por espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS.	99
Figura 22 - Cinética de adsorção do corante RB 5 para LP.	100
Figura 23 - Cinética de adsorção do corante RB 5 para LF.	106
Figura 24 - Gráficos de Pareto para (a) Lodo pirolisado; (b) Lodo funcionalizado.	113
Figura 25 - Distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis resposta para remoção do corante RB 5 para a) LP; b) LF.	116
Figura 26 - Superfícies de resposta e curvas de nível para as eficiências de remoção do corante com: (a) lodo pirolisado; b) lodo funcionalizado.	117
Figura 27 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do LP para obtenção da condição ótima.	118
Figura 28 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do LF para obtenção da condição ótima.	119
Figura 29 - Isoterma de adsorção relacionando quantidade adsorvida <i>versus</i> concentração para LP e LF.	121
Figura 30 - Isotermas de adsorção do corante RB 5 para: a) LP e b) LF.	123
Figura 31 - Termodinâmica de adsorção do corante RB 5 para: a) LP e b) LF.	125
Figura 32 - Cinética de dessorção do corante RB 5 para: a) LP e b) LF.	130
Figura 33 - Isoterma de dessorção do corante RB 5 para: a) LP e b) LF.	132

Figura 34 - Termodinâmica de dessorção do RB 5 para: a) LP e b) LF.....	135
Figura 35 - Ciclos de adsorção/dessorção do RB 5 para: a) LP e b) LF.	137
Figura 36 - Mecanismo de adsorção proposto do LP e LF para RB 5.	140
Figura 37 - Gráficos de Pareto dos ensaios na coluna de leito fixo para: a) LP e b) LF.	144
Figura 38 - Distribuição do resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis respostas para a saturação em 90% dos ensaios de coluna de leito fixo para: a) LP e b) LF.....	146
Figura 39 - Superfícies de resposta e curvas de nível dos ensaios de coluna de leito fixo para: a) LP e b) LF.....	147
Figura 40 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do LP para obtenção da condição ótima para os ensaios na coluna de leito fixo.....	148
Figura 41 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do LF para obtenção da condição ótima para os ensaios na coluna de leito fixo.....	149
Figura 42 - Esquema para interpretação de espectros de substâncias na região do infravermelho.	175

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estudos com lodo como adsorvente alternativo para remoção de corantes.	25
Quadro 2 - Principais características da adsorção física e química.	30
Quadro 3 - Propriedades e características gerais do corante utilizado.	50
Quadro 4 - Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados nas análises de caracterização dos adsorventes.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características de efluentes têxteis.....	27
Tabela 2 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento.....	63
Tabela 3 - Matriz do delineamento experimental.....	64
Tabela 4 - Níveis e fatores experimentais utilizados no delineamento.....	73
Tabela 5 - Matriz do delineamento experimental.....	73
Tabela 6 - Parâmetros analisados antes e após a adsorção do efluente têxtil (mesa shaker e coluna de leito fixo).....	74
Tabela 7 - Resultados obtidos na caracterização físico-química dos adsorventes antes da adsorção.....	77
Tabela 8 - Grupos funcionais e bandas de absorção identificadas por meio das análises de FTIR nas amostras de lodo LI, LP e LF.....	84
Tabela 9 - Identificação dos grupos funcionais pelo método de Boehm, antes da adsorção....	84
Tabela 10 - Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) antes da adsorção.....	87
Tabela 11 - Fases identificadas no ensaio de DRX do LI, LP e LF.....	89
Tabela 12 - Resultados da análise termogravimétrica e térmica diferencial do LI, LP e LF, antes da adsorção.....	90
Tabela 13 - Análise de porosimetria de mercúrio, antes da adsorção, para LI, LP e LF.....	93
Tabela 14 - Concentração de metais presentes nas amostras dos adsorventes (LI, LP e LF) por ICP-OES, antes e após a adsorção.....	94
Tabela 15 - Resultados da análise textural das amostras de LP e LF.....	95
Tabela 16 - Parâmetros para validação da metodologia analítica.....	99
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do RB 5 em LP.....	104
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de RB 5 em LF.....	109
Tabela 19 - Delineamento experimental e variável resposta para LP e LF.....	112
Tabela 20 - Efeitos estimados para remoção do corante RB 5.....	112
Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do corante RB 5.....	114
Tabela 22 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R^2) dos modelos ajustados.....	115
Tabela 23 - Valores preditos e calculados nos modelos de regressão para LP e LF.....	120
Tabela 24 - Parâmetros das isotermas para LP e LF.....	124
Tabela 25 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante RB 5 para LP e LF.....	126
Tabela 26 - Eficiência de dessorção dos regenerantes testados em diferentes pH.....	128
Tabela 27 - Parâmetros cinéticos de dessorção para LP e LF.....	131
Tabela 28 - Parâmetros da isoterma de dessorção do RB 5 para LP e LF nos modelos de Langmuir e Freundlich.....	133
Tabela 29 - Parâmetros termodinâmicos de dessorção do RB 5 para LP e LF.....	136
Tabela 30 - Delineamento experimental e variável resposta para análise em leito fixo.....	142
Tabela 31 - Efeitos estimados para o tempo de saturação em leito fixo.....	143
Tabela 32 - Análise de variância (ANOVA) para os ensaios de coluna de leito fixo.....	145
Tabela 33 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R^2) dos modelos ajustados para os ensaios de coluna de leito fixo.....	145
Tabela 34 - Valores experimentais e preditos nos modelos de regressão para LP e LF nos ensaios de coluna de leito fixo no tempo de saturação de 90%.....	150
Tabela 35 - Resultados das análises do efluente têxtil e efluente têxtil + RB 5, realizadas antes e após a adsorção com LP e LF em batelada.....	151

Tabela 36 - Resultados das análises do efluente têxtil e efluente têxtil + RB 5, realizadas antes e após a adsorção com LP e LF em fluxo contínuo.....	152
Tabela 37 - Desvio padrão dos ensaios cinéticos de adsorção realizados para o LP.	176
Tabela 38 - Desvio padrão dos ensaios cinéticos de adsorção realizados para o LF.	177
Tabela 39 - Desvio padrão dos ensaios de investigação da capacidade adsortiva para o LP e LF.	178
Tabela 40 - Desvio padrão dos ensaios cinéticos de dessorção para o LP e LF.....	178
Tabela 41 - Desvio padrão dos ensaios de isoterma de dessorção para o LP e LF.	179

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
B.E.T	Brunauer-Emmett-Teller
B.J.H	Barret, Joyner e Halenda
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
HNO ₃	Ácido nítrico
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LABSAN	Laboratório de Saneamento
LF	Lodo funcionalizado quimicamente com HNO ₃
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 _{pcz}	pH no ponto de carga zero
rpm	Rotações por minuto
RB 5	Preto reativo 5
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
ΔG°	Varição da Energia livre de Gibbs padrão (kJ mol^{-1})
ΔH°	Varição da Entalpia padrão (kJ mol^{-1})
ΔS°	Varição da Entropia padrão ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Δq_e	Desvio padrão normalizado (%)
C_0	Concentração inicial do adsorvato na fase aquosa (mg L^{-1})
C	Concentração final do adsorvato ou concentração de equilíbrio na fase aquosa (mg L^{-1})
A_{BET}	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
k_1	Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo - Primeira Ordem (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 (mg g^{-1})
K_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
n	Constante de Freundlich adimensional
q_e	Unidade de Massa de Adsorvato por Unidade de Massa do Adsorvente (mg g^{-1})
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
R	Constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R^2	Coefficiente de determinação
T	Temperatura da solução ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volume da solução (mL ou L)
m	Massa da amostra (mg)
X^2	<i>Chi-sqr</i> (Qui-quadrado)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVO	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 REVISÃO DE LITERATURA	23
3.1 LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO	23
3.2 EFLUENTES TÊXTEIS – CARACTERÍSTICAS E TRATAMENTO	26
3.2.1 Corantes provenientes da indústria têxtil	28
3.3 ADSORÇÃO: DEFINIÇÃO E FATORES INTERVENIENTES	29
3.3.1 Análise textural de caracterização dos adsorventes - Isotermas produzidas por adsorção/dessorção de N ₂	31
3.3.2 Cinética de adsorção.....	33
3.3.3 Isotermas de adsorção	36
3.3.4 Termodinâmica de adsorção.....	40
3.4 DESSORÇÃO	42
3.4.1 Cinética de dessorção.....	43
3.5 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO EM EXPERIMENTOS.....	44
3.6 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	46
4 MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1 ADSORVENTE	48
4.1.1 Pré-tratamento das amostras.....	49
4.1.2 Preparo dos adsorventes	49
4.2 ADSORVATO	50
4.2.1 Determinação do pKa do adsorvato (RB 5)	52
4.2.2 Determinação de grupos funcionais do RB 5 por meio de FTIR	52
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	53
4.3.1 Determinação do teor de cinzas.....	54
4.3.2 Determinação do teor de umidade.....	54
4.3.3 Determinação do teor de material volátil	55
4.3.4 Determinação da massa específica real por picnometria de hélio	56
4.3.5 Determinação do pH.....	56
4.3.6 Determinação do ponto de carga zero (pH _{pcz})	56
4.3.7 Determinação dos grupos funcionais por meio de FTIR.....	57
4.3.8 Determinação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm	57
4.3.9 Obtenção de fotomicrografias por meio de MEV/EDS.....	59
4.3.10 Determinação da estrutura molecular dos adsorventes por meio de Difractometria de raios X (DRX).....	60
4.3.11 Determinações das variações da massa em relação à temperatura.....	60
4.3.12 Determinação da densidade aparente e porosidade do adsorvente por meio da Porosimetria de mercúrio.....	61
4.3.13 Determinação de metais	61
4.3.14 Análise textural por Adsorção/dessorção de N ₂	61
4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	62
4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA ADSORÇÃO EM BATELADA.....	63
4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	64
4.6.1 Cinética de adsorção.....	64
4.6.2 Isotermas de adsorção	66
4.6.3 Termodinâmica de adsorção.....	66
4.7 ENSAIOS DE DESSORÇÃO	67
4.7.1 Preparo do adsorvente (LP e LF), escolha do regenerante e pH de dessorção.....	67

4.7.2 Cinética de dessorção	68
4.7.3 Isotermas de dessorção.....	69
4.7.4 Termodinâmica da dessorção	69
4.8 CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	70
4.9 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	71
4.10 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL APLICADO A CONDIÇÃO ÓTIMA DOS ENSAIOS EM BATELADA E FLUXO CONTÍNUO	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVATO (RB 5).....	75
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	77
5.2.1 Análises físico-químicas e texturais	77
5.2.2 pH do ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	80
5.2.3 Determinação dos grupos funcionais por meio de FTIR.....	81
5.2.4 Determinação dos grupos ácidos e básicos pelo Método de Boehm.....	84
5.2.5 Obtenção de fotomicrografias por meio de MEV/EDS.....	85
5.2.6 Determinação da estrutura molecular dos adsorventes por meio de Difractometria de raios x (DRX)	87
5.2.7 Determinação das variações da massa em relação à temperatura	89
5.2.8 Determinação da densidade aparente e porosidade do adsorvente por meio de porosimetria de mercúrio.....	92
5.2.9 Determinação de metais	94
5.2.10 Análise textural por adsorção/dessorção de N ₂	95
5.3 MÉTODOS ANALÍTICOS REALIZADOS PARA O RB 5.....	99
5.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO - CINÉTICA DE ADSORÇÃO	100
5.4.1 Análise estatística da cinética de adsorção do RB 5 - análise dos efeitos das variáveis e significância dos fatores na remoção.....	111
5.4.2 Validação dos modelos de regressão.....	118
5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	121
5.6 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO.....	124
5.7 PROCESSO DE DESSORÇÃO.....	128
5.7.1 Cinética de dessorção.....	129
5.7.2 Isotermas de dessorção.....	132
5.7.3 Termodinâmica de dessorção	134
5.8 CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	137
5.9 MECANISMO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	139
5.10 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	142
5.10.1 Análise estatística do tempo de saturação em coluna de leito fixo – Análise dos Efeitos das Variáveis e Significância dos Fatores.....	142
5.10.2 Validação dos modelos de regressão.....	148
5.11 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL APLICADO A CONDIÇÃO ÓTIMA EM BATELADA E EM FLUXO CONTÍNUO	151
6 CONCLUSÕES.....	154
REFERÊNCIAS	158
ANEXO A.....	175
APÊNDICE A	176

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial do setor têxtil, é uma atividade intensiva quanto ao uso de água, e por consequência, na geração de volumes de efluentes a serem tratados. Isso se dá, por exemplo, pelo fato desse setor ter passado por crescente expansão (SAXENA et al., 2017). Dentro desse contexto, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - ABIT (2014) reporta que o Brasil ocupa a quarta posição dos produtores mundiais de tecidos, elevando a importância de um consumo consciente a fim de preservar os recursos naturais. Essa preocupação se dá não só pelo consumo da água e geração de efluentes, mas principalmente pelas substâncias que podem estar presentes nesse efluente.

Dentre as inúmeras substâncias presentes no efluente têxtil, é importante dar destaque aos corantes, uma vez que estes possuem estruturas químicas complexas, de difícil degradação e que interferem em processos biológicos naturais. Corantes do tipo azo (Preto reativo 5, por exemplo), conforme descrito por Guarantini e Zanoni (2000) podem se decompor em aminas aromáticas com possível potencial carcinogênico sob condições anaeróbias.

Diante deste problema muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com a intenção de encontrar processos adequados ao tratamento de efluentes têxteis, tais como a ozonização (TREVIZANI et al., 2018), adsorção (PEREIRA et al., 2018) e fotocatalise (DESA et al., 2019), sendo a escolha do processo dependente da característica do efluente gerado.

Ainda, na maioria das vezes, o tratamento (em geral o físico-químico) se torna oneroso e gera resíduos sem potencial de aproveitamento. E também tem aqueles que são de menor custo (biológicos), mas não apresentam eficiência quanto à biodegradabilidade dos compostos. Sendo assim, surge a necessidade de optar por tratamentos que apresentem elevada eficiência de remoção, baixo custo (dependendo do adsorvente utilizado) e seja de fácil operação, como a adsorção. De acordo com Ruthven (1984) a adsorção consiste no contato entre o sólido e fluido, que origina a transferência de massa do adsorvato para o adsorvente. O carvão ativado é o principal adsorvente utilizado, isso devido à sua capacidade adsorptiva (devido à estrutura de carbono, elevada área superficial e variedade de grupos funcionais) e de regeneração. No entanto, sua aplicação acarreta principalmente em alto custo de aquisição.

A utilização de lodo de esgoto como um adsorvente alternativo é interessante do ponto de vista da aplicação de um biocarvão, isso após tratamento térmico e químico, pois além de contribuir no processo de adsorção, ajuda significativamente no gerenciamento da destinação desse resíduo. O carvão de lodo (passado pela pirólise), conforme reportado por Reis et al. (2016a) resulta em uma matriz carbonácea com elevados teores de carbono fixo, o que contribui

significativamente para o processo de adsorção. Essa aplicação contribui para a sustentabilidade do processo, pois utiliza um passivo ambiental e minimiza a questão de disposição em aterros sanitários, o que, a médio e longo prazo, torna-se inviável devido aos custos operacionais associados.

Além da adsorção, também é necessário conhecer a capacidade dessortiva do material adsorvente. De acordo com Zhou et al. (2019) o processo de dessorção é importante no sentido de regenerar e reutilizar o adsorvente. Além disso, o processo de dessorção também é essencial para manter o custo do processo reduzido, recuperar os compostos adsorvidos, minimizar a quantidade de resíduos e ainda, o estudo da dessorção permite a compreensão dos mecanismos envolvidos no processo.

Pesquisas como as realizadas por Moura et al. (2016), Correia et al. (2018), Vargas et al. (2019) e Fraga et al. (2020), entre outros, tiveram como objeto de estudo a adsorção do corante Preto Reativo 5 presente em efluentes têxteis utilizando adsorventes de natureza variada, tais como quitosana, restos de tecidos, fibra de sisal, e óxido de grafeno, respectivamente.

Por fim é importante ressaltar que realização de modelagem é empregada amplamente empregada nas pesquisas e podem trazer inúmeras vantagens, pois possibilita o entendimento das variáveis que influenciam no processo, o que leva a ajusta-las de maneira que possa se beneficiar com a ocorrência de otimização de um processo.

Dentro do contexto apresentado, o objetivo desta pesquisa foi investigar a adsorção e a dessorção do corante Preto reativo 5 (RB 5) em lodo de Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) previamente pirolisado e funcionalizado.

Dessa forma, a aplicação de lodo de esgoto para adsorção do corante Preto Reativo 5 é uma lacuna a ser preenchida, e estudar não só a adsorção, mas também a dessorção, ciclos e mecanismo de adsorção e dessorção, bem como o estudo de coluna de leito fixo, são diferenciais a serem contemplados nessa pesquisa.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a capacidade adsorptiva e dessorptiva do lodo de esgoto de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) previamente pirolisado e funcionalizado na remoção do corante Preto Reativo 5.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o material adsorvente, lodo de ETE *in natura*, pirolisado e funcionalizado por meio de análises físicas, químicas e texturais;
- Avaliar experimentalmente o comportamento de adsorção e dessorção do Preto reativo 5 por meio de estudos cinéticos e de equilíbrio;
- Avaliar o efeito da temperatura e a espontaneidade do processo por meio da determinação de parâmetros termodinâmicos;
- Determinar a capacidade de regeneração do adsorvente por meio de ciclos de adsorção e dessorção;
- Propor mecanismos de adsorção e dessorção que representem a(s) interação(ões) que ocorre(m) entre adsorvente e adsorvato;
- Avaliar o comportamento da adsorção em coluna de leito fixo por meio de ensaios em fluxo contínuo; e
- Avaliar o tratamento de efluente têxtil real e efluente têxtil real fortificado a partir da condição ótima dos experimentos em batelada e fluxo contínuo.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO

De acordo com McKay (1996) os adsorventes são utilizados em um dos principais métodos físico-químicos de remoção de contaminantes, a adsorção. Para que este método seja eficaz, é necessário que o adsorvente utilizado possua alta seletividade, e elevada capacidade de adsorção e regeneração. Além destas características, deve ser avaliada a quantidade de adsorvente a ser utilizada, bem como o custo para sua aquisição.

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, pois possui elevada área específica que promove maior eficiência em termos de remoção de corante (MACHADO et al., 2015). No entanto, a utilização do carvão ativado é onerosa, e estudos vêm sendo realizados com o objetivo de produzir adsorventes alternativos, que também tenham elevada capacidade de adsorção assim como o carvão, mas que apresentem menor custo, como lodo de lavanderia industrial (SILVA et al., 2016), lodo de ETE com casca de arroz (CHEN et al., 2019), lodo de ETE (DING et al., 2019).

Uma das opções para a produção de adsorventes alternativos é o lodo de esgoto. O lodo de esgoto compreende o resíduo final gerado em uma estação de tratamento de esgoto (ETE) e, de acordo com Pedroza et al. (2010) é de extrema importância a gestão adequada desse biossólido. Ainda, os mesmos autores afirmam que embora nas últimas décadas tenha ocorrido um avanço significativo quanto à redução da geração do lodo, a destinação adequada desse resíduo ainda é um problema para os geradores, sejam eles empresas de saneamento ou indústrias, públicas ou privadas.

O lodo se enquadra como resíduo sólido e é classificado como resíduo perigoso Classe I de acordo com as definições da NBR 10004 (BRASIL, 2004). Segundo Smith et al. (2009) a composição química do lodo pode variar em função da origem seja residencial ou industrial, época do ano e tipo de tratamento empregado. No entanto, é comum estarem presentes em sua composição matéria orgânica, nutrientes como nitrogênio e fósforo, e eventualmente metais pesados.

O lodo de esgoto, de acordo com Reis et al. (2016a) surge como precursor para a produção de carvão, alternativamente ao carvão ativado, pois este lodo tem porosidade que permite a adsorção, e é composto por grupos funcionais que possibilitam a ocorrência de ligações com a molécula do corante. Além disso, contribui para o uso de um passivo que deve

ser disposto em aterros sanitários, o que a médio e longo prazo é inviável devido aos custos operacionais, redução de vida útil do aterro e restrições ambientais.

Reis et al. (2016a) ressaltam ainda que a aplicação do lodo de esgoto como matéria prima para a produção de adsorventes é viável principalmente devido à sua composição predominantemente orgânica, o que, após a pirólise, possibilita a obtenção de uma matriz carbonácea com elevados teores de carbono fixo, o que é interessante do ponto de vista da adsorção.

No Quadro 1 tem-se um resumo de alguns estudos com lodo de esgotos sanitário e efluentes industriais como adsorventes na remoção de corantes no período de 2008 a 2019.

Quadro 1 - Estudos com lodo como adsorvente alternativo para remoção de corantes.

Autores	Adsorvente	Adsorvato	Concentração do adsorvato (mg L⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Modelo Cinético	Modelo de Isoterma
Al-Degs et al. (2008)	Lodo de ETE	Azul Reativo 2; Vermelho Reativo 4; Amarelo Reativo 2	50	62 - 90	-	Langmuir
Rasool e Lee (2015)	Lodo de ETE	Vermelho do Congo	1000	92	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
Gupta e Garg (2015)	Lodo de ETE	Lignina e Amoxicilina	50 - 250	70 - 85	Pseudo-primeira ordem	Redlich-Peterson
Mahjoub e Brahim (2015)	Lodo de indústria têxtil	Vermelho do Congo	100	98	Pseudo-segunda ordem	Redlich-Peterson e Langmuir
Sonai et al. (2016)	Lodo de indústria têxtil	Vermelho Reativo 12	500	98	Pseudo segunda ordem	Langmuir
Silva et al. (2016)	Lodo de lavanderia industrial	Azul Reativo Brilhante Remazol	1000	84	Pseudo-segunda ordem	Freundlich
Maderova et al. (2016)	Lodo de ETE	Azul Ácido 22; Azul Básico 12; Marrom Básico Y; Vermelho Básico 2	55	73 - 92	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
Pereira et al. (2018)	Lodo de ETE	Vermelho Reativo 120	25	98	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
Tang et al. (2018)	Lodo de ETE	Tetraciclina	50 - 800	86	Pseudo-segunda ordem	Langmuir Freundlich
Chen et al. (2019)	Lodo de ETE com casca de arroz	Vermelho Direto 4BS; Laranja Ácido II; Azul reativo 19; Azul de Metileno	50 - 300	80 - 91	Pseudo-segunda ordem	Langmuir Freundlich
Ding et al. (2019)	Lodo de ETE	Azul de Metileno	40	90	Pseudo-segunda ordem	Langmuir

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Com base nesses estudos já realizados pode-se perceber que a utilização do carvão a partir de lodo como adsorvente alternativo para a remoção de corantes se mostra bastante promissor.

3.2 EFLUENTES TÊXTEIS – CARACTERÍSTICAS E TRATAMENTO

A indústria têxtil é uma atividade intensiva quanto ao uso de água, o que exerce uma pressão sobre os recursos hídricos (SAXENA et al., 2017). Gomes de Moraes, Sanches Freire e Durán (2000) complementam que não só é preocupante o consumo de água, mas principalmente a geração de efluentes industriais, que quando não destinados e/ou tratados corretamente podem contaminar tanto a água, quanto o solo.

Conforme reportado por Tong et al. (2012) os processos que mais utilizam água e consequentemente geram resíduos líquidos na indústria têxtil são o branqueamento, tingimento, estampagem e acabamento, pois a água é utilizada como meio primário para aplicação de corantes e produtos químicos nos tecidos dos processos.

O tingimento tradicional requer cerca de 100 a 180 L de água para cada 1 kg de fibra a ser tingida (ZHENG et al., 2016) e mais de 80% dos efluentes industriais são descarregadas por indústrias têxteis segundo Lu et al. (2010). Kant (2012) ainda ressalta que uma indústria têxtil de porte médio, com capacidade de processamento de cerca de 8.000 kg de tecido por dia, consome cerca de 1,6 milhões de litros de água.

De acordo com Hussain e Wahab (2018) a descarga de corantes no ambiente, mesmo que em pequenas quantidades, pode trazer danos à fauna e flora local, os corantes são visíveis e tem capacidade de dispersão na fase líquida, poluindo e/ou contaminando a água devido à sua elevada capacidade de dispersão e por serem visíveis ao olho humano. Como efeitos, os sólidos suspensos contidos no efluente são capazes de entupir brânquias de peixes, resultando na redução da taxa de crescimento ou até mesmo na sua mortandade. Ainda, em virtude da presença de cor, ocorre a redução da penetração de luz, o que interfere na capacidade de diversas espécies de algas em produzir alimento e oxigênio.

Na Tabela 1 são apresentadas as principais características do efluente têxtil.

Tabela 1 - Principais características de efluentes têxteis.

Características	Lavagem	Branqueamento	Mercerização	Tingimento	Composição final
pH	10,0 - 12,0	8,5 - 11,0	8,0 - 10,0	9,0 - 11,0	8,0 - 10,0
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	12000 - 30000	2500 - 11000	2000 - 2600	1 500 - 4000	5000 - 10000
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	1000 - 2000	200 - 400	100 - 400	50 - 350	100 - 700
Demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹)	2500 - 3500	100 - 500	50 - 120	100 - 400	50 - 550
Demanda química de oxigênio (mg L ⁻¹)	10000 - 20000	1200 - 1600	250 - 400	400 - 1400	250 - 8000
Cloretos (mg L ⁻¹)	-	-	350 - 700	-	100 - 500
Sulfatos (mg L ⁻¹)	-	-	100 - 350	-	50 - 300
Cor	-	-	Altamente colorido	Fortemente colorido	Fortemente colorido

Fonte: Adaptado de KHANDEGAR e SAROHA (2013).

Dentro deste contexto, muitos estudos vem sendo desenvolvidos sobre métodos e processos adequados ao tratamento de efluentes têxteis, com o objetivo de minimizar os impactos causados ao ambiente. É válido ressaltar que o tratamento depende de fatores como o tipo de corante utilizado, natureza da(s) molécula(s) presente(s) no corante, impureza das fibras e padrão de lançamento do efluente tratado em corpos hídricos, dentre outros.

Os processos de tratamento podem ser:

- Físicos: que incluem diferentes técnicas de precipitação (variação de temperatura), adsorção física, filtração e osmose reversa;
- Químicos: são aqueles em que a remoção de corantes é realizada pela adição de produtos químicos ou reações químicas, como oxidação eletroquímica, adsorção química e ozonização, conforme reportado por Franciscon et al. (2012);
- Biológicos: realizados por processos anaeróbio ou aeróbio, como sistemas de lodos ativados e filtros biológicos de acordo com Kunz et al. (2002).

Vale destacar o tratamento por meio da adsorção, proposto nessa pesquisa, pois segundo Ho e McKay (2003) é uma forma eficiente para remoção de corantes sintéticos, além de ser um processo de baixo custo.

A adsorção pode ser aplicada com diferentes adsorventes, desde o mais usual como o carvão ativado, até os alternativos como resíduos agrícolas, urbanos e industriais. No caso desta

pesquisa, o adsorvente alternativo é o carvão de lodo de esgoto, que além de ter um preparo simples ainda contribui para minimização da problemática da destinação deste passivo ambiental.

3.2.1 Corantes provenientes da indústria têxtil

Até a metade do século XIX, de acordo com Guaratini e Zanoni (2000) os corantes eram derivados de folhas, ramos, frutos, flores e de substâncias extraídas de animais. No entanto, com o crescente desenvolvimento industrial, já em 2015, 90% dos corantes utilizados eram sintéticos com estruturas moleculares complexas devido as reações químicas decorrentes de sua síntese, conforme reporta Souza, Cunha e Souza (2015).

De acordo com Mello et al. (2013) os corantes são utilizados na área alimentícia, ciências biológicas e têxtil. Neste sentido Kunz et al. (2002) ressaltam que um dos problemas enfrentados pelo setor têxtil é a remoção da cor dos efluentes e o significativo volume de água utilizado, principalmente na etapa de tingimento. Os autores reportam ainda que basicamente o processo de produção na indústria têxtil ocorre em três etapas: formação das fibras, formação dos tecidos e acabamento, em que se compreende o tingimento.

Os corantes têxteis podem ser classificados conforme sua fixação nas seguintes categorias, conforme destacam Guaratini e Zanoni (2000):

- Reativos: corantes solúveis em água, contendo grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com os grupos hidroxilas das fibras;
- Diretos: corantes solúveis em água, constituídos por compostos com mais de um grupo azo (exemplo: diazo, triazo) ou pré-transformados em complexos metálicos;
- Azóicos: compostos coloridos, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Podem ser solúveis ou insolúveis em água dependendo da presença (solúvel) ou ausência (insolúvel) de grupo sulfônico;
- Ácidos: corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos, com estrutura química baseada em compostos azo e antraquinona;
- A cuba: corantes insolúveis em água (baseados nos índigos, tioindigóides e antraquinóides) que, durante o processo de tintura são reduzidos com ditonito, em solução alcalina, transformando-se em compostos solúveis (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, regenera a forma original do corante sobre a fibra.

- De Enxofre: corantes altamente insolúveis em água que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos;
- Dispersivos: corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra);
- Pré-Metalizados: corantes caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição *orto* em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos e;
- Branqueadores: corantes que apresentam grupos carboxílicos azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta.

Peixoto, Marinho e Rodrigues (2013) afirmam que corantes têxteis são sintetizados para evitar a descoloração do tecido, e para isso formam-se grupos de compostos que se tornam difíceis de degradar, dificultando o tratamento do efluente têxtil gerado.

Conforme Kunz et al. (2002) e Mello et al. (2013) a molécula do corante é composta basicamente de dois grupos, sendo o grupo cromóforo, que confere cor e absorve a luz, e os grupos auxiliares ou auxocromos que desempenham papel de fixação às fibras do tecido.

O grupo cromóforo com maior atuação na indústria têxtil segundo Kunz et al. (2002) compreende os corantes azo, que em sua estrutura possuem um ou mais agrupamentos N=N ligados aos anéis aromáticos.

De acordo com Saratale et al. (2011) os corantes azo presentes no efluente podem se decompor em aminas aromáticas com possível potencial carcinogênico sob condições anaeróbias, afetando a saúde humana, além da fauna e flora presentes no local de descarte.

Neste sentido, a adsorção pode ser utilizada como forma do tratamento para este efluente.

3.3 ADSORÇÃO: DEFINIÇÃO E FATORES INTERVENIENTES

De acordo com Ruthven (1984) a adsorção resulta da combinação de forças físicas e químicas que agem no contato entre sólido e fluido, originando a transferência de massa do adsorvato (fase fluida) para o adsorvente (fase sólida). Neste processo, há duas fases em que os

constituintes se distribuem diferentemente, o que sugere tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra.

Para Foust et al. (1982) o material sólido, denominado adsorvente, mantém o soluto em sua superfície por meio de forças físicas. Conforme McCabe, Smith e Harriot (2011) o adsorvente que possuir maior superfície interna, será mais eficiente no processo de adsorção.

Tabak et al. (2009) reportam que a adsorção é considerada um tratamento vantajoso de remoção, pois é de baixo custo, fácil operação e eficiência de remoção elevada, isso quando comparado a processos de ozonização, por exemplo.

Contudo, diversos fatores como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas, distribuição e tamanho dos poros do adsorvente podem interferir na velocidade de reação da adsorção (HO, 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

Como exemplo da distribuição e tamanho dos poros do adsorvente, Foust et al. (1982) reportam que quando as moléculas do adsorvato são menores que os poros do adsorvente, a adsorção é favorecida e ocorre mais facilmente.

Assim, conforme a interferência destes e de outros fatores, a adsorção pode ocorrer de forma física (fisissorção) e/ou química (quimissorção). No Quadro 2 são apresentadas as principais características da adsorção física e química.

Quadro 2 - Principais características da adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção ($< 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ou $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$)	Alto calor de adsorção ($> 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ou $> 80 \text{ kcal mol}^{-1}$)
Não especificidade	Altamente específica
Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas	Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Só é significativa a baixas temperaturas	É possível numa grande faixa de temperaturas
Rápida, não ativada é reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Causada por forças de Van der Waals; Não há transferência de elétrons	Causada por ligação covalente; Há transferência de elétrons com formação de ligação química entre adsorbato e adsorvente

Fonte: Adaptado de RUTHVEN (1984).

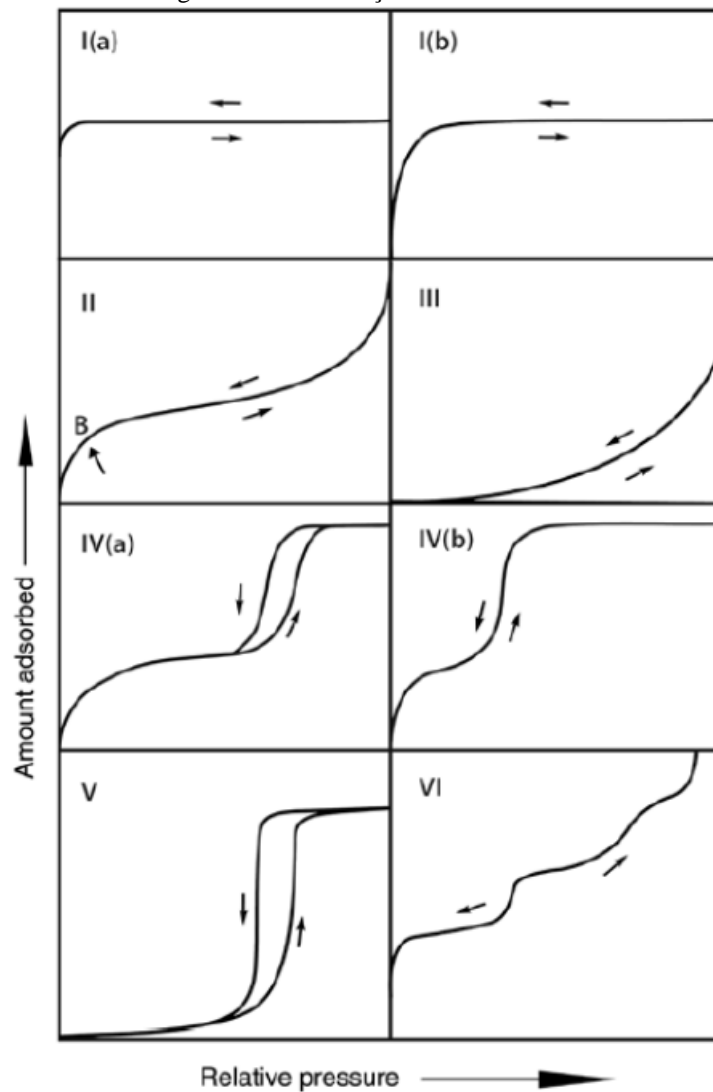
Diante dessas características é importante compreender como ocorre a cinética e as isotermas de adsorção, pois a partir desse conhecimento pode-se estimar o mecanismo, bem como o tipo de adsorção.

Dentro deste contexto, a adsorção foi objeto de pesquisa principalmente pela sua larga aplicação, podendo explorar diferentes adsorventes e adsorvatos, bem como a operação simplificada e custo operacional baixo a depender do adsorvente a ser empregado.

3.3.1 Análise textural de caracterização dos adsorventes - Isotermas produzidas por adsorção/dessorção de N_2

A classificação atualizada das isotermas pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 - Classificação das isotermas.



Fonte: THOMMES et al. (2015).

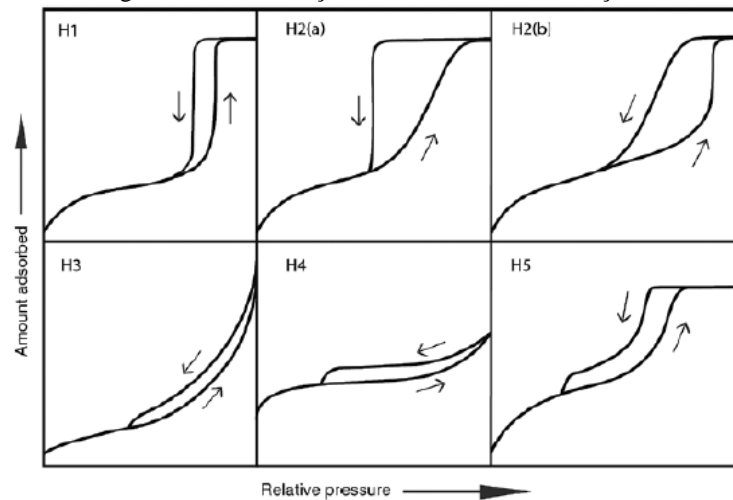
De acordo com a Figura 1, as isothermas são classificadas como:

- tipo I: são características de adsorventes microporosos, sendo que o volume adsorvido aumenta com a pressão. A adsorção ocorre em monocamada e pode ser reversível. As isothermas do tipo I (a) são caracterizadas pela presença de microporos (poros ≤ 1 nm). As isothermas do tipo I (b) possuem poros $\leq 2,5$ nm;
- tipo II: tem características macroporosas ou não porosas e não apresentam restrição quanto à adsorção em monocamada ou multicamadas. O ponto B representado na 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;
- tipo III: raramente ocorrem, e estão presentes quando a interação entre adsorvente e adsorvato é fraca;
- tipo IV: são características de adsorventes mesoporosos; a inclinação da curva indica a homogeneidade de distribuição dos poros. As isothermas do tipo IV (a) apresentam histerese (quando as isothermas de adsorção e dessorção não coincidem) potencialmente dependente de características como temperatura e sistema de adsorção. As isothermas do tipo IV (b) apresentam histerese e tem a reversibilidade como característica principal;
- tipo V: ocorrem raras vezes, e sua presença se dá em sistemas com fraca interação entre adsorvato e adsorvente e;
- tipo VI: são caracterizadas por estarem associadas a superfícies quase uniformes, não porosas ou mesoporosas.

De acordo com Gregg e Sing (1982) a ocorrência de histerese consiste na diferença entre os caminhos percorridos na adsorção e dessorção de N_2 e pode ser associada à adsorção em multicamadas e à presença de mesoporos.

Na classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) as histereses podem ser divididas em seis tipos conforme reportado por Thommes et al. (2015) (Figura 2).

Figura 2 - Classificação das histereses de adsorção.



Fonte: THOMMES et al. (2015).

A classificação das histereses foi feita por Thommes et al. (2015) como:

- Histerese do tipo H1: são aquelas representadas por mesoporos distribuídos uniformemente;
- Histerese do tipo H2 (a) e H2 (b): ambas possuem alças de dessorção íngremes, e estão associadas a poros mais complexos e com maior propensão ao bloqueio de poros. No caso da H2 (b) esta última característica ocorre em menor proporção;
- Histerese de tipo H3: ocorrência de agregados não rígidos aos mesoporos, normalmente é associada a isothermas do tipo II;
- Histerese do tipo H4: assemelham-se as histereses H3, porém são mais associadas às isothermas de tipo I e II;
- Histerese do tipo H5: são menos comuns, pois caracterizam distintos formatos estruturais dos poros, apresentando mesoporos com aberturas e parcialmente bloqueados

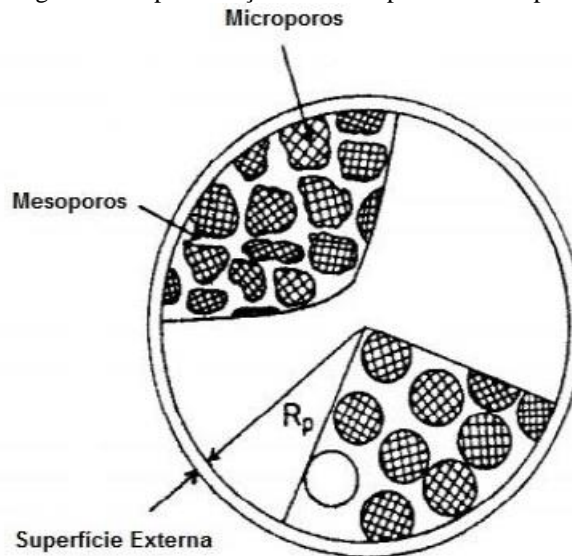
3.3.2 Cinética de adsorção

Ruthven (1984) descreve em sua pesquisa que com a cinética de adsorção é possível conhecer a influência do tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente, e a quantidade adsorvida até atingir o tempo de equilíbrio.

Ho (2006) e Choi, Kim e Kim (2008) elencam três etapas para ocorrência do processo de adsorção, sendo a primeira etapa com maior velocidade de adsorção na superfície do adsorvente; a segunda etapa entre mesoporos e microporos na qual é verificado se o adsorvente

possui microporos ou tende ao equilíbrio; e a terceira etapa na qual a velocidade de adsorção diminui em função da redução da concentração do adsorvato e da saturação do adsorvente nos microporos. Os mesoporos e microporos foram representados por Ruthven (1984) e são apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Representação dos mesoporos e microporos.



Fonte: RUTHVEN (1984).

Legenda: R_p – raio da partícula.

Os ensaios cinéticos auxiliam no conhecimento do comportamento do adsorvente em função da velocidade em cada etapa, e também na definição do tipo de reação que ocorre entre adsorvente e adsorvato. Os modelos lineares mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem:

- Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Modelo de Lagergren):

A equação cinética de Lagergren (1898) mais conhecida como pseudo-primeira ordem, representa o processo de fisiossorção ou adsorção física. A velocidade de reação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente expressa como apresentado na Equação 1.

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

Equação 1

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 2 é obtida por meio da integração da Equação 1 (HO, 2004).

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

Em que:

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

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

t = tempo do experimento (min);

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

- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Modelo de Ho-Mckay):

De acordo com Liu (2008) o modelo cinético de pseudo-segunda ordem está relacionado à velocidade com que ocorre a reação química. Esse modelo é expresso pela Equação 3 (HO e MCKAY, 1999) e representa predominantemente a ocorrência da quimiossorção (adsorção química).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad \text{Equação 3}$$

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 (mg g^{-1});

q_t = quantidade adsorvida de corante no tempo t (mg g^{-1}).

Considerando-se que, no tempo inicial, a superfície do adsorvente não possui soluto adsorvido, aplicam-se $t = 0$ e $q_t = 0$. E pela integração da Equação 3, é possível obter a Equação 4.

$$q_t = k_2 q_2^2 \frac{t}{1 + k_2 q_2 t} \quad \text{Equação 4}$$

Os valores de k_2 e q_2 podem ser obtidos pelo gráfico de (t/q_t) versus t . A velocidade de adsorção inicial (h) pode ser calculada por meio da Equação 5.

$$h = k_2 q_2^2$$

Equação 5

3.3.3 Isotermas de adsorção

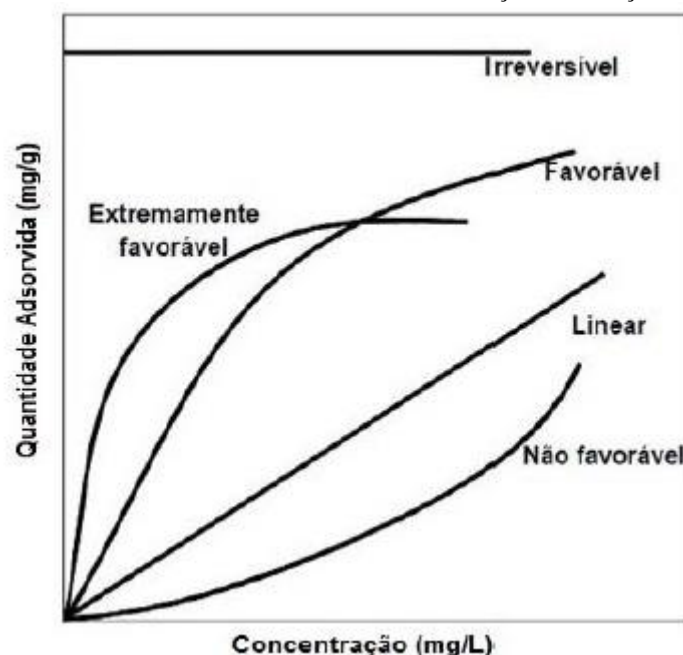
Para Ruthven (1984) a isoterma de adsorção é definida pela relação do equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração de adsorvato no adsorvente a temperatura constante. As isotermas indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá; e
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Segundo Kyzas e Kostoglou (2014) as isotermas referem-se ao ponto chave do processo adsorptivo, o que nada mais é que a capacidade do adsorvente em adsorver um determinado contaminante (adsorvato).

Também existem isotermas de diferentes formas, dependendo da natureza do adsorvente e do adsorvato (Figura 4).

Figura 4 - Diferentes formas de isotermas de adsorção em solução aquosa.



Fonte: McCABE, SMITH E PETER (1993).

Conforme McCabe, Smith e Peter (1993) a forma das isotermas pode indicar como ocorre o processo de adsorção e também estimar a quantidade máxima de soluto (adsorvato) que o adsorvente é capaz de adsorver.

As isotermas podem ser divididas basicamente em favoráveis, na forma convexa (com aumento na concentração de equilíbrio para um adsorvato); e desfavoráveis, na forma côncava, com curvatura ascendente e lineares que indicam aumento linear da concentração de equilíbrio.

No cálculo do equilíbrio de adsorção devem ser considerados constantes os parâmetros de temperatura e pH, como apresentado na Equação 6.

$$q_e = \frac{C_0 - C}{m} \times V \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

q_e = quantidade de adsorvato por unidade de massa (mg g^{-1});

C_0 = concentração inicial do adsorvato na fase aquosa (mg L^{-1});

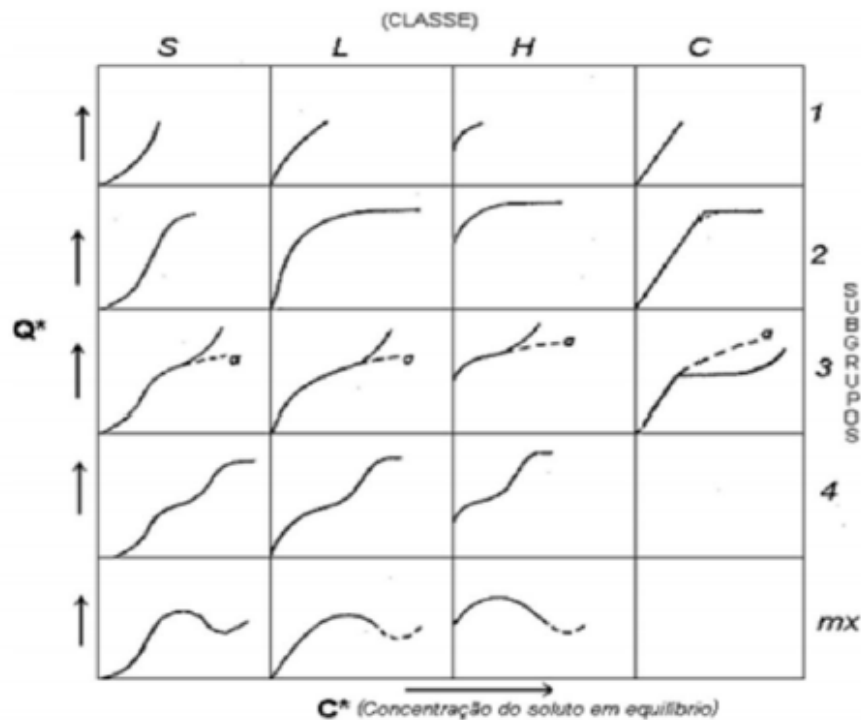
C = concentração final do adsorvato ou concentração de equilíbrio na fase aquosa (mg L^{-1});

V = volume adicionado no frasco (L);

m = massa do material adsorvente (mg).

De acordo com Ruthven (1984) as isotermas de adsorção podem ser agrupadas em diferentes classes (Figura 5), conforme as características de porosidade do adsorvente.

Figura 5 - Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: GILES et al. (1960).

Giles et al. (1960) classificaram as isotermas em quatro diferentes classes, sendo:

- Isoterma do tipo “S” (*spherical*): a inclinação é convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta em função do aumento do número de moléculas adsorvidas. Esse tipo indica baixa afinidade entre adsorvente e adsorvato, caracterizando a adsorção como cooperativa;
- Isoterma do tipo “L” (*Langmuir*): a inclinação é não linear e côncava em relação à abcissa. Neste caso, há diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta;
- Isoterma do tipo “H” (*high affinity*): é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido;
- Isoterma do tipo “C” (*constant partition*): as condições que favorecem este tipo de isoterma são substratos porosos e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

As isotermas mais comumente utilizadas são as isotermas de Langmuir, Freundlich e

Sips:

- Isoterma de Langmuir

Conforme Ruthven (1984) e Cooney (1998) a isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para representar a sorção química em sítios uniformes com recobrimento da camada monomolecular. Além disso, o potencial de adsorção apresenta-se constante ao longo de toda superfície e afinidade iônica independentemente da quantidade de material adsorvido. Na Equação 7 é apresentada a isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

q_e = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio com C_e (mg g^{-1});

q_m = quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1});

K_L = constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

- Isoterma de Freundlich

Segundo Freundlich (1907) e Cooney (1998) a isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, sugerindo adsorção em multicamada (Equação 8).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

q_e = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1});

η = 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).

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, SMITH e PETER, 1993).

- Isoterma de Sips

O modelo de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich (Equação 9). De acordo com Tsai e Juang (2000), em altas concentrações do adsorvato prevê-se uma capacidade de adsorção em monocamada, o que é uma característica da isoterma de Langmuir. Já em baixas concentrações, o modelo se reduz ao modelo de Freundlich, ou seja, capacidade em multicamada.

$$q_{eq} = \frac{q_s K_s C_{eq}^{bs}}{1 + q_s C_{eq}^{bs}} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

K_s = constante do modelo de Sips ($L \text{ mg}^{-1}$), relacionada com a energia de adsorção e assemelha-se ao parâmetro K_L do modelo de Langmuir;

q_s = capacidade máxima de adsorção para formação de uma monocamada (mg g^{-1});

bs = é o expoente do modelo de Sips, que é o parâmetro de heterogeneidade ($0 < bs \leq 1$), semelhante ao parâmetro, n do modelo de Freundlich;

q_{eq} = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

C_{eq} = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1}).

3.3.4 Termodinâmica de adsorção

De acordo com Bauman (1972) a termodinâmica trata do fluxo de energia e das propriedades de equilíbrio associadas aos estados de equilíbrio da matéria.

Para Nascimento et al. (2014) a termodinâmica possui grande domínio e aplicação, devido ao fato de estudar as variações físicas e químicas associadas à mudança da temperatura.

No estudo da termodinâmica são determinados os parâmetros variação de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°), as quais indicam se a adsorção entre adsorvente e adsorvato ocorre de forma espontânea, exotérmica ou endotérmica, conforme relatado por Bauman (1972) e Nascimento et al. (2014). Estes parâmetros também indicam se o adsorvente possui afinidade com o adsorvato, permite conhecer a superfície do adsorvente e classificar a adsorção como fisiossorção ou quimiossorção.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) relaciona-se com a constante de equilíbrio e pode ser calculada pela equação de van't Hoff (Equação 10).

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

ΔG° = variação de energia livre de Gibbs padrão da adsorção (kJ mol^{-1});

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

T = temperatura da solução (K);

K = constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção.

A energia livre de Gibbs também é relacionada com a variação de entalpia e entropia, temperatura constante e pode ser calculada pela Equação 11.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

ΔG° = variação de energia livre (kJ mol^{-1});

ΔH° = variação de entalpia (kJ mol^{-1});

ΔS° = variação de entropia ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Ainda pode-se determinar os valores de variação de entalpia e entropia por meio da combinação das Equações 10 e 11 (Equação 12).

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

Em que:

ΔG° = variação de energia livre (kJ mol^{-1});

ΔH° = variação de entalpia (kJ mol^{-1});

ΔS° = variação de entropia ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

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

T = temperatura absoluta (K).

3.4 DESSORÇÃO

Sivaraj (2001) afirma que a dessorção possibilita separar o corante do adsorvente, e conseqüentemente a regeneração do adsorvente e utilização do corante por mais vezes. Além disso, o autor reporta que a dessorção é um processo inverso à adsorção, influenciado por fatores como variação da temperatura e pH, e a solução regenerante escolhida.

Namasivayam (1998) considera importante regenerar o adsorvente, pois dessa forma o processo de adsorção torna-se mais econômico. Corroborando esta ideia, Thomas e Crittenden (1998) reportam que após a saturação do adsorvato na adsorção, este pode ser descartado, mas para isso é necessário realizar sua estabilização, o que onera o processo. Neste sentido, os autores afirmam que a dessorção ou regeneração do adsorvente se torna uma alternativa bastante atrativa.

Para Kyzas, Lazaridis e Mitropoulos (2012), Kyzas e Lazaridis e Kostoglou (2014) e Kyzas e Kostoglou (2014) a dessorção tem por objetivo principal a recuperação do adsorvente e do adsorvato, sem prejudicar a capacidade adsorptiva do adsorvente, proporcionando sua reutilização em vários ciclos de adsorção/dessorção. Dentro deste contexto, Thomas e Crittenden (1998) descrevem que a viabilidade do processo de dessorção envolve a capacidade de regeneração do adsorvente, custos envolvidos no processo da regeneração e a questão ambiental.

Embora o estudo da dessorção seja de grande importância, ainda são poucas as pesquisas reportadas na literatura sobre este tema, como também destacado por Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) e Pereira et al. (2018). Os autores ainda citam a importância econômica dessa pesquisa, principalmente no que diz respeito à otimização de processos em colunas de leito fixo.

Como forma de complementar, na dessorção pode ser realizada a verificação da capacidade adsorptiva do adsorvente ao longo do tempo por meio de ciclos de dessorção, nos quais é possível estimar a vida útil dos adsorventes.

Kyzas e Deliyanni (2015) elencam a saturação progressiva dos sítios ativos do adsorvente, a degradação do adsorvente devido ao pH e o bloqueio dos sítios ativos por impurezas como os principais fatores que promovem a diminuição da capacidade adsorptiva nestes ciclos.

3.4.1 Cinética de dessorção

Na literatura são descritos dois modelos cinéticos de dessorção, o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem.

- Modelo cinético de pseudo-primeira ordem:

De acordo com Tseng et al. (2009) este modelo é o mais simples e mais utilizado para análise e ajuste dos dados cinéticos da dessorção (Equação 13).

$$\frac{dq_{td}}{dt} = -k_{1d}(q_{td} - q_{ed}) \quad \text{Equação 13}$$

Em que:

k_{1d} = constante da taxa de dessorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_{ed} = quantidade de adsorvato dessorvido no equilíbrio em fase fluida (mg g^{-1});

q_{td} = quantidade de adsorvato dessorvido em qualquer instante t em fase fluida (mg g^{-1}).

Ao integrar a Equação 13 com condição inicial $q_{td} = q_{0d}$ em $t = 0$, tem-se a Equação 14 não linear.

$$q_{td} = (q_{0d} - q_{ed}) \cdot e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad \text{Equação 14}$$

Os dados de k_{1d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico de q_{td} versus t , com ajuste não linear.

- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem:

O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso na Equação 15.

$$\frac{dq_{td}}{dt} = -k_{2d} \cdot (q_{td} - q_{ed})^2 \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

k_{2d} = constante da taxa de dessorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a Equação 15 com a condição inicial $q_{td} = q_{0d}$ em $t = 0$, tem-se a Equação 16.

$$q_{td} = q_{ed} + (q_{ed} - q_{0d})/k_2d^t \cdot (q_{ed} - q_{0d}) - 1 \quad \text{Equação 16}$$

Os parâmetros k_{2d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico de q_{td} versus t , com ajuste não linear.

Vale ressaltar que o processo de dessorção possibilita o fechamento do processo por completo e dessa forma permite o entendimento das interações que ocorrem entre adsorvente e adsorvato. Além disso é importante citar o estudo de ciclos de adsorção/dessorção, pois por meio deles é possível verificar a capacidade adsortiva/dessorvativa do adsorvente ao longo do tempo com que é utilizado e assim conhecer a vida útil desses materiais.

3.5 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO EM EXPERIMENTOS

Quando uma pesquisa é submetida a uma análise estatística é necessário realizar um planejamento experimental, que segundo Montgomery e Runger (2012) objetiva determinar o número ideal de experimentos que leve à obtenção de resultados com um dado grau de confiabilidade.

Neste sentido, Button (2016) definiu o planejamento experimental como um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com foco na determinação da influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo.

Para utilização de uma determinada análise estatística deve-se observar se a pesquisa em particular apresenta características que possibilitem sua aplicação.

Como exemplo, o planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, e todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas em cada tentativa ou réplica, segundo Button (2016).

Para realização do planejamento fatorial é necessário estabelecer um valor máximo e mínimo para as variáveis e a execução de corridas experimentais com a finalidade de obter dados para a otimização experimental. No planejamento que as variáveis são em dois ou mais níveis é possível codificar as variáveis usando sinais (+) e (-), correspondendo à atribuição de níveis superiores e inferiores, que se torna útil na realização dos cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas.

Segundo Brasil (2006) a aplicação do planejamento fatorial é amplamente utilizada por ser uma técnica robusta que permite determinar os fatores e as combinações que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, resultando na redução de tempo, custo operacional e na melhoria do rendimento de um determinado processo a partir das respostas obtidas.

Para realizar o planejamento experimental deve-se saber qual análise deseja-se testar, como por exemplo, o delineamento composto central rotacional (DCCR), que de acordo com Mateus, Barbin e Conagin (2001) é um delineamento simétrico e de segunda ordem, constituído de duas partes: o fatorial 2^k , com um ponto central e pontos axiais.

Os dados obtidos em uma pesquisa são analisados estatisticamente, com o objetivo de comprovar por meio de uma ferramenta avançada a resposta encontrada nos experimentos, como por exemplo a condição operacional ótima em um processo. De acordo com Brasil (2006) esse conceito é representado pela desejabilidade.

Neste contexto, é possível obter a condição ótima testada e ainda pelos valores dos coeficientes de regressão verificar o modelo que melhor descreve o processo, prever as respostas referentes ao intervalo das variáveis testadas e conseqüentemente otimizar as condições operacionais.

A resposta em determinado estudo pode ser influenciada por diversos fatores. Sendo assim, é importante estudar o efeito desses fatores no processo, e para isso utiliza-se a técnica estatística do DCCR. Como ferramenta do DCCR pode-se citar a superfície de resposta que é utilizada para investigar a interação de dois ou mais fatores para otimizar o processo; além disso, menos ensaios experimentais são necessários para o desenvolvimento do estudo, conforme reportado pelos autores Hanrahan e Lu (2007) e Shafeeyan et al. (2012).

Kaçan e Kütahyalı (2012) e Pereira et al. (2018) utilizaram planejamento estatístico DCCR fatorial para avaliar o processo de adsorção de estrôncio em lodo de indústria têxtil pirolisado e do corante *Reactive Red* 120 em lodo de esgoto de ETE *in natura*, pirolisado e funcionalizado com ácido nítrico, respectivamente.

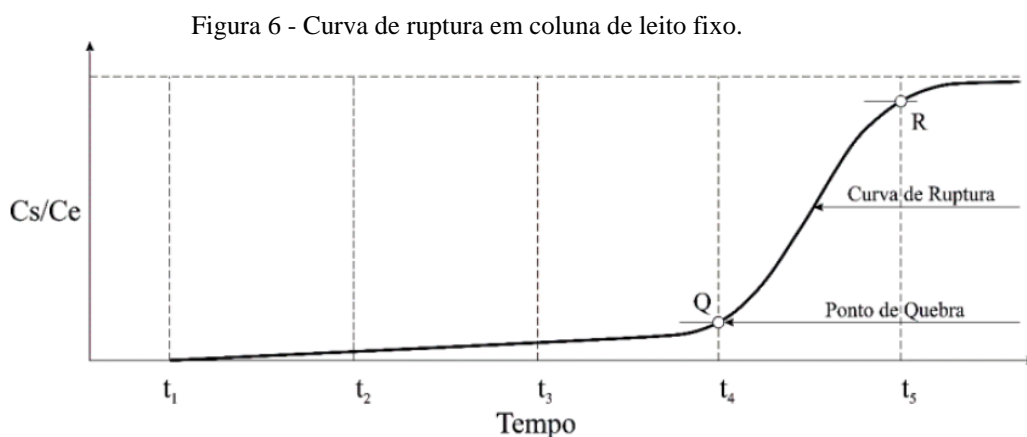
Yokoyama et al. (2019) também utilizaram o DCCR fatorial. Os autores aplicaram essa ferramenta no preparo do adsorvente de resíduo de estêvia utilizado no processo de adsorção de triclosan.

3.6 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

As colunas de leito fixo possibilitam abordagem mais real do processo de adsorção, visando principalmente aplicações industriais. Na coluna, o adsorvato passa através de um leito empacotado do adsorvente com taxa de fluxo constante, o que permite analisar os parâmetros que interferem no processo, tais como velocidade do escoamento, zona de transferência de massa, capacidade de adsorção, tempo de residência dentre outros (GEANKOPLIS, 1993).

De acordo com McCabe, Smith e Peter (1993) a concentração da fase fluida e da fase sólida na coluna de leito fixo variam conforme o tempo e a posição do leito, pois nos segundos iniciais a transferência de massa ocorre na entrada da coluna (local de primeiro contato do fluido com o adsorvente). Em seguida, o adsorvente próximo à entrada da coluna ficará saturado e a transferência de massa e a adsorção ocorrerão em pontos mais distantes da entrada da coluna.

Para avaliar o desempenho da coluna de leito fixo são utilizados estudos de curva de ruptura ou curva *breakthrough*, que possibilitam prever o ponto de saturação da coluna de adsorção mediante as condições de alimentação (SILVA NETO et al., 2018). A curva de ruptura é uma relação entre a razão da concentração de saída (C_s) pela concentração da alimentação (C_e) em função do tempo (Figura 6).



Fonte: Adaptada de GEANKOPLIS (1993).

A saturação do leito é definida quando a concentração de saída (C_s) alcança 90% da concentração de alimentação do sistema (C_e), o que indica a perda de eficiência do adsorvente e a necessidade de promover sua troca ou regeneração (GEANKOPLIS, 1993).

Geankoplis (1993) definiu a existência de uma Zona de Transferência de Massa (ZTM), que é representada pelo comportamento curvilíneo da curva de ruptura, que delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção. Desta forma a ZTM pode ser entendida como a extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura até o ponto de exaustão. A ZTM pode variar em função do diâmetro das partículas, tamanho e volume de poros, concentração inicial do adsorvato em solução e vazão afluente, e estes fatores interferem na forma da curva de ruptura (COUTO JUNIOR et al., 2015).

Patel (2019) reportou que a maioria dos estudos de adsorção em coluna de leito fixo é realizada com materiais sintéticos como adsorventes e metais ou corantes como adsorvatos, presentes em solução aquosa preparada em laboratório.

Há alguns estudos publicados na literatura sobre a aplicação de colunas de leito fixo para avaliação da adsorção do corante RB 5 em solução aquosa contendo diversos adsorventes de origem vegetal e mineral como: carvão ativado granular preparado a partir de resíduos de bambu funcionalizado com ácido fosfórico (AHMAD e HAMEED, 2010), quitosana (BARRON-ZAMBRANO et al., 2010), biomassa vegetal composta por eucalipto e casca de arroz (PENGTHAMKEERATI e SATAPANEJARU, 2015) e óxido férrico produzido por meio de precipitação (YANG et al., 2019).

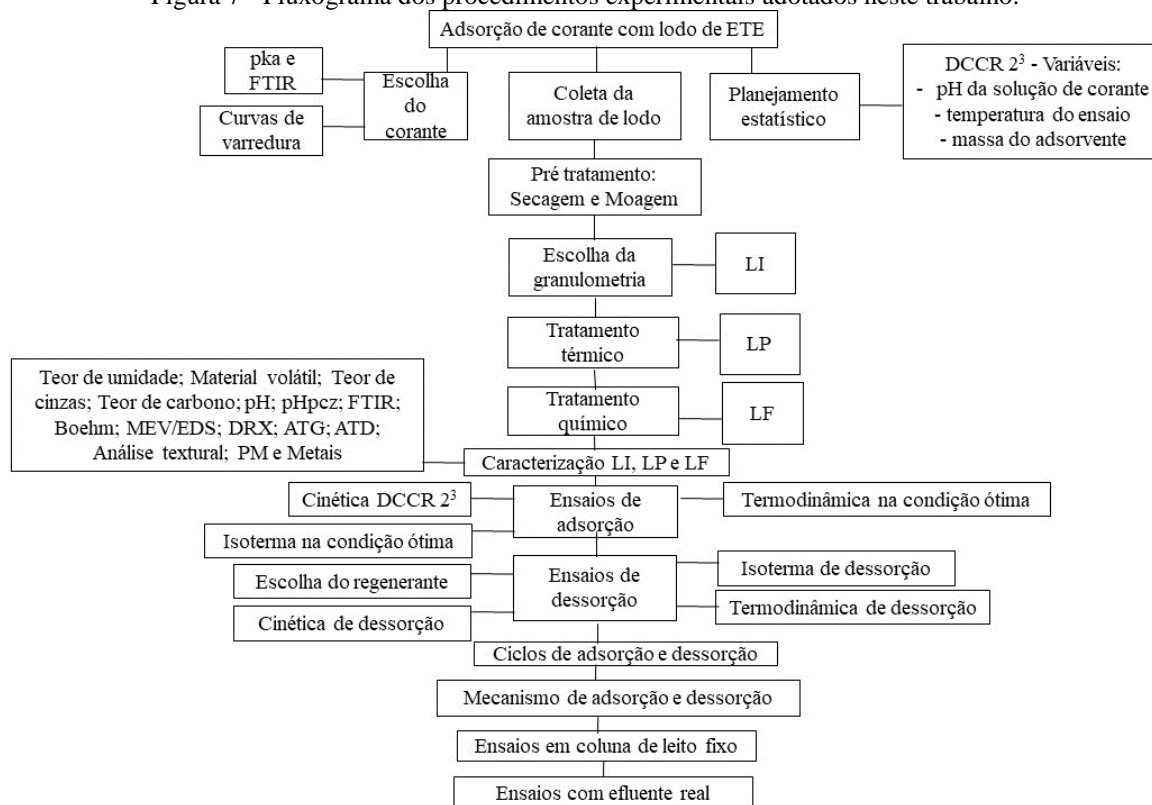
Porém, ainda são poucos os estudos reportados na literatura com a aplicação de coluna de leito fixo para remoção de RB 5, principalmente quando se trata da utilização de lodo de esgoto como adsorvente, assim justificando seu estudo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as etapas e análises realizadas, e as metodologias utilizadas no desenvolvimento da pesquisa. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Saneamento (LabSan) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Na Figura 7 pode ser observado um fluxograma dos procedimentos experimentais adotados na pesquisa.

Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

4.1 ADSORVENTE

Para a realização desta pesquisa, foram utilizadas amostras de lodo anaeróbio provenientes de uma Estação de Tratamento de Esgotos do município de Curitiba, estado do Paraná. A coleta das amostras do lodo foi realizada no dia 06 de julho de 2017, sendo coletados 50 L de lodo desaguado. De forma mais específica, a coleta foi realizada na saída de um reator

anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (RALF) e antes dos processos de secagem e calagem. Foi escolhido utilizar o lodo anaeróbio devido a este ter apresentado boa capacidade de adsorção na pesquisa de Pereira et al. (2018) e pela possibilidade de agregar valor reaproveitando um resíduo que é considerado um passivo ambiental.

As nomenclaturas adotadas nesta pesquisa para os adsorventes estudados foram: (a) lodo de esgoto *in natura* (LI); (b) lodo de esgoto pirolisado (LP); e (c) lodo de esgoto pirolisado seguido de funcionalização química com ácido nítrico, HNO₃ (LF).

4.1.1 Pré-tratamento das amostras

Logo após a coleta do lodo iniciou-se o pré-tratamento das amostras, que consistiu na secagem em estufa Medclave a temperatura de 105 (5) °C por 24 h.

Após a secagem, as amostras do lodo foram processadas em um moinho de bolas, marca Solab, modelo 36/120 e posteriormente levadas ao moinho de panelas marca Dialmática, modelo HSM100, para que fosse obtida uma granulometria menor. Na sequência, foi separada a faixa granulométrica $\leq 0,075$ mm escolhida para realização dos ensaios, conforme Pereira et al. (2018).

É importante ressaltar que a secagem e a moagem (pré-tratamento) foram realizadas apenas para o LI, e a partir dessa amostra foram preparados os demais adsorventes, LP e LF.

4.1.2 Preparo dos adsorventes

Após o pré-tratamento do material, foram realizados os tratamentos com ativação física e química:

- Ativação física por pirólise

Na ativação física foi realizada pirólise a 500 °C, conforme metodologia adaptada de Vasques et al. (2011) para aumentar a densidade energética e melhorar a eficiência da adsorção.

Dessa forma, o LI foi calcinado em mufla marca ZEZIMAQ, modelo 2000 G, a temperatura de 200 °C durante uma hora. Após este período, a temperatura foi aumentada para 500 °C e a amostra foi mantida por mais uma hora na mufla.

O material pirolisado foi resfriado e parte desse material foi utilizada para a realização do tratamento químico.

- Ativação química

No tratamento químico foi utilizado ácido nítrico (HNO_3) como agente na funcionalização, de acordo com a metodologia adaptada de Sonai et al. (2016). Essa técnica tem por finalidade modificar a superfície do adsorvente, promovendo aumento da sua capacidade de adsorção.

Nesta etapa, 100 mL de HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado em um erlenmeyer de 125 mL contendo 2,0 g da amostra. Em seguida, este erlenmeyer foi mantido em incubadora Shaker Solab, modelo SL222, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação de 150 rpm durante 3 h.

Posteriormente, o material foi filtrado em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m^{-2}), e o material sólido retido no erlenmeyer foi lavado com aproximadamente 30 mL de água destilada e em seguida, foi seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ até obtenção de massa constante.

4.2 ADSORVATO

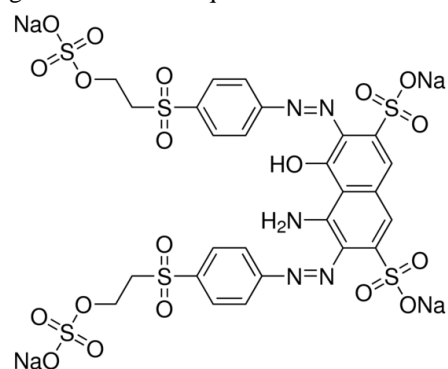
O corante utilizado nesta pesquisa foi o Preto reativo 5 (Reactive black 5 – RB 5), pertencente a classe dos corantes têxteis azo, comercializado e adquirido da empresa Sigma-Aldrich. As propriedades e características do corante estão apresentadas no Quadro 3 e a estrutura química é apresentada na Figura 8. Este corante foi escolhido por ser do tipo azo e estar amplamente presente em efluentes têxteis, sendo de difícil degradação.

Quadro 3 - Propriedades e características gerais do corante utilizado.

Corante	Preto Reativo 5
<i>Color Index</i>	RB 5
Fórmula Química	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$
Massa molecular (g mol^{-1})	991,82
Nº CAS de identificação (CAS number)	17095-24-8
Absorbância – λ máx. (nm)	597
Grau de pureza (%)	≥ 55
Referência do Produto	306452
Marca	SIGMA-ALDRICH
Classe Química	Reativo
Grupo Cromóforo	Azo (-N=N-)
Identificação de substância PubChem	24858338

Fonte: SIGMA ALDRICH [S.d.] (2018).

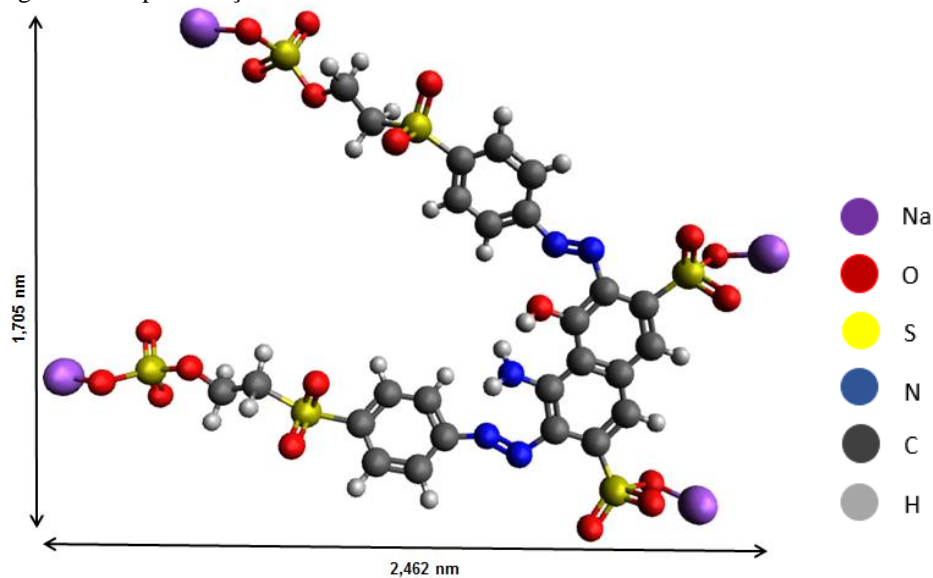
Figura 8 - Estrutura química do corante RB 5.



Fonte: SIGMA ALDRICH [S.d.] (2018).

Utilizando-se o software Avogadro (versão 1.2.0) foi obtido o comprimento longitudinal da molécula e sua disposição eletrônica, bem como o desenho da estrutura tridimensional e do tamanho da molécula do corante RB 5 (Figura 9) para compreender a distribuição de sua molécula e dimensões envolvidas, como por exemplo a largura de 1,075 nm e comprimento de 2,462 nm.

Figura 9 – Representação da estrutura molecular e das dimensões da molécula do corante RB 5.



Fonte: AUTÓRIA PRÓPRIA (2018).

O corante foi utilizado sem qualquer processo ou tratamento prévio, ou seja, foi utilizado conforme recebido da Sigma-Aldrich [S.d.].

Primeiramente, uma solução padrão concentrada (25 mg L^{-1}) foi preparada a partir de quantidades estabelecidas de corante e água destilada ($0,025 \text{ g}$ do RB 5 diluído em 1 L de água destilada). 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 mg L^{-1} .

O pH das soluções utilizadas nos testes adsorptivos foi ajustado aos valores desejados com adição de ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com auxílio de um pHmetro pHTEK, modelo PHS-3E, previamente calibrado com soluções tampão de pH $4,0$ e $7,0$.

4.2.1 Determinação do pKa do adsorvato (RB 5)

Para determinação do pKa foi utilizado o método potenciométrico adaptado de Reijenga et al. (2013). Para isso, foi preparada amostra (100 mL de solução RB 5) com concentração de 10 mg L^{-1} , e o pH dessa solução foi determinado e posteriormente ajustado para $1,0$ com solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

À solução de RB 5 com pH 1 foi aos poucos adicionad 5 mL da solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e anotava o valor de pH após estabilização do equipamento até que a amostra atingisse pH 14 aos

Posteriormente, foi possível elaborar o gráfico do volume de NaOH adicionado *versus* o valor de pH. A partir deste gráfico foi elaborado o gráfico da derivada, no qual o ponto de inflexão da titulação indica o pKa, sendo este valor a metade do valor de pH nesse ponto (REIJENGA et al., 2013).

4.2.2 Determinação de grupos funcionais do RB 5 por meio de FTIR

A determinação de grupos funcionais do RB 5 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.

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Varian, modelo 640-IR, e os espectros foram obtidos na região de

comprimento de onda e transmitância. Esta análise possibilitou conhecer os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvato.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

No Quadro 4 são apresentados os parâmetros, suas respectivas unidades, equipamentos e referências utilizadas para caracterização das amostras de LI, LP e LF.

Quadro 4 - Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados nas análises de caracterização dos adsorventes.

Parâmetro	Unidade	Equipamento	Referência
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 ⁻³	Multipicnômetro de Hélio Quantachrome, MVP-D160-E	ASTM D 6226 (2005)
pH	-	pHmetro Digital de Bancada - pHTEK, PHS-3E	ASTM D 3838-80 (1999)
pH _{pcz}	-	Incubadora Shaker SL222, Solab; pHmetro Even, PHS-3E	Adaptado de Babic et al. (1999)
Grupos funcionais por FTIR	cm ⁻¹	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Varian; 640-IR	Silverstein et al. (2007)
Grupos funcionais ácidos e básicos (Método Boehm)	mEq g ⁻¹	Incubadora Shaker SL222, Solab; balança analítica Shimadzu, AUY 220	Boehm (2002)
Imagens de superfície	Ampliações 60 x a 10.00 kx	Metalizador Quorum, Q150RES; Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss, EVO/MAI 15	Dedavid et al. (2007)
Compostos e ligações químicas por difratometria de Raios X (DRX)	Intensidade/2θ	Difratômetro de raios X (Shimadzu Co., XRD-7000)	
Varição de massa em função da temperatura por meio da Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise térmica diferencial (ATD)	%	Sistema de Análises (BP Engenharia, modelo RB-3000)	

Porosimetria de mercúrio	m ³ g ⁻¹	Poremaster® automated mercury porosimeters (8.01)	
Metais	mg L ⁻¹	Espectroscópio de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP- OES)	
Análise Textural	m ² g ⁻¹ cm ³ g ⁻¹	Nova 2000e da Quantachrome	Brunauer et al. (1938)

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

4.3.1 Determinação do teor de cinzas

Na determinação do teor de cinzas foi utilizada a metodologia ASTM D 2866-94 (1998), em triplicata. A análise consistiu em calcinar os cadinhos na mufla marca ZEZIMAQ, modelo 2000 G, a temperatura de 650 °C durante uma hora. Posteriormente os cadinhos foram acondicionados em dessecador de vidro contendo sílica gel, com o objetivo de atingir a temperatura ambiente.

Foram determinadas as massas dos cadinhos em balança digital analítica marca Shimadzu, modelo AUY220. Paralelamente, amostras dos adsorventes de aproximadamente 9 g foram secas em estufa marca MedClave, modelo 2 a 150 °C durante 3 h, sendo posteriormente transferidas para o dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Após o resfriamento das amostras, foram pesados 5 g de cada adsorvente nos cadinhos calcinados, e estes foram levados para a mufla e mantidos a temperatura de 650 °C durante 8 h para carbonização das amostras. Posteriormente, os cadinhos foram acondicionados no dessecador até que fosse atingida a temperatura ambiente, para a determinação de suas massas. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação 17.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{Massa de sólidos restantes}}{\text{Massa inicial da amostra}} \times 100 \quad \text{Equação 17}$$

4.3.2 Determinação do teor de umidade

Para a realização desta análise foi adotada metodologia adaptada da norma ASTM D 2867 (2004) na qual cápsulas de porcelana, com massas previamente definidas, contendo 2 g dos materiais adsorventes foram mantidas a 150 °C durante 3 h em estufa MedClave, modelo 2. Após esse período, as amostras foram retiradas da estufa e levadas para um dessecador até

atingirem temperatura ambiente. Após este período, as massas das cápsulas foram novamente determinadas em balança analítica marca Shimadzu, modelo AUY220. O teor de umidade foi determinado de acordo com a Equação 18.

$$TU (\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} * 100 \quad \text{Equação 18}$$

Em que:

TU = teor de umidade (%);

B = massa do recipiente (g);

C = massa do recipiente com a amostra antes da secagem (g);

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

4.3.3 Determinação do teor de material volátil

O teor de material volátil foi determinado de acordo com metodologia descrita na norma ASTM D 5832-98 (2003). Inicialmente, foram determinadas separadamente as massas das cápsulas, do material adsorvente e do conjunto (cápsula + material adsorvente). Feito isso, o material foi mantido na mufla a 950 °C durante 7 min, e em seguida foi calculada a perda de peso (Equação 19) e o teor de material volátil (Equação 20).

$$\text{Perda de peso (\%)} = \frac{(C-D)}{C-B} \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

B = massa da cápsula (g);

C = massa da cápsula com amostra do adsorvente (g);

D = massa da cápsula com amostra sem material volátil (g).

$$MV (\%) = E - F \quad \text{Equação 20}$$

Em que:

MV = material volátil contido na amostra (%);

E = perda de peso (%), definida pela equação 19;

F = teor de umidade (%).

4.3.4 Determinação da massa específica real por picnometria de hélio

A determinação da massa específica real foi realizada no Laboratório de Caracterização do Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – câmpus Curitiba, sede Ecoville.

A massa específica dos materiais adsorventes foi determinada utilizando o Multipicnômetro de Hélio (Quantachrome, modelo MVP-D160-E), tendo como base os 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.

4.3.5 Determinação do pH

A determinação do valor do pH dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 3838-80 (1999). Para isto, foram determinadas massas de 10 g de cada material adsorvente separadamente, e em seguida foram adicionados 100 mL de água destilada. As soluções foram então aquecidas a 90 °C em chapa aquecedora com agitação magnética Nova Ética, modelo 114 por 15 minutos. Após resfriamento a temperatura ambiente, a solução foi filtrada em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m⁻²), determinando-se o pH da solução.

4.3.6 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizado de acordo com metodologia adaptada de Babic et al. (1999). De acordo com Al-Degs et al. (2008) esta análise indica o valor de pH no qual as cargas da superfície do material adsorvente são nulas após período de agitação. De acordo com Carpiné (2013) as interações entre o adsorvente e a espécie química presente no processo, podem ser indicadas com a determinação do ponto de carga zero.

Para determinação do pH_{pcz} foram pesadas massas de 0,1 g dos adsorventes em erlenmeyers de 125 mL, adicionados 50 mL de solução de NaCl (0,1 mol L⁻¹) com ajuste do pH em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. O ajuste do pH foi realizado com soluções de HCl e NaOH, ambas com concentração 0,1 mol L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, a 150 rpm a 25 °C por 24 h.

Após o término do período de agitação, as soluções contidas nos erlenmeyers foram filtradas em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m⁻²), e posteriormente foi determinado seu pH após o ensaio. Com os valores de pH final e pH inicial foi possível elaborar um gráfico e o pH_{pcz} foi determinado pelo valor onde o eixo das abscissas é interceptado.

4.3.7 Determinação dos grupos funcionais por meio de FTIR

As determinações dos grupos funcionais dos adsorventes foram realizadas 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.

Para esta análise, as amostras foram mantidas em estufa a 100 °C durante 3 h para remoção da umidade, a fim de evitar interferências nos resultados. Posteriormente, foram preparadas pastilhas com adição de brometo de potássio (KBr) que foram colocadas no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Varian, modelo 640-IR. Os espectros foram obtidos na região de comprimento de onda e transmitância. Esta análise possibilitou conhecer os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorventes.

4.3.8 Determinação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm

Segundo Boehm (2002) e Sonai et al. (2016) os grupos funcionais que se encontram na superfície dos materiais adsorventes podem ter propriedades ácidas ou básicas. Usualmente, essas duas formas coexistem, mas, à medida que aumenta o caráter ácido na superfície do adsorvente, diminui a concentração de grupos básicos.

No método de Boehm, soluções de NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃ são adicionadas à amostra de adsorvente. De acordo com Boehm (2002) considera-se que o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos; o Na₂CO₃ neutraliza somente grupos carboxílicos e lactônicos e o NaHCO₃ neutraliza apenas grupos carboxílicos.

Para determinação dos grupos ácidos, foram primeiramente acondicionadas massas de 0,5 g de cada adsorvente em erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução padronizada de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaHCO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), separadamente para cada adsorvente. Em seguida, os erlenmeyres foram vedados e mantidos em agitação por 24 h na incubadora Shaker Solab, modelo SL222 com rotação em 150 rpm.

Ao término da agitação, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo (gramatura de 80 g m^{-2}) e foram coletadas alíquotas de 10 mL de cada amostra, sendo que:

- para cada alíquota de 10 mL de NaOH foram adicionados 15 mL de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) juntamente com o indicador fenolftaleína, e tituladas com solução ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de NaOH. Nesta titulação, subtraída da titulação das alíquotas do Na_2CO_3 , é possível obter os grupos fenólicos;
- às alíquotas de Na_2CO_3 , foram adicionados 15 mL de HCl e indicador fenolftaleína, também tituladas com a solução de NaOH. Nesta titulação, subtraída da titulação das alíquotas do NaHCO_3 , é possível obter os grupos lactônicos;
- às alíquotas de NaHCO_3 , foram adicionados 20 mL de HCl e indicador fenolftaleína, e tituladas com NaOH. Nesta titulação é possível obter os grupos carboxílicos.

Esta análise foi realizada tendo-se um “branco” (reagentes sem o adsorvente) para cada solução, e os resultados dos procedimentos experimentais foram expressos em mEq g^{-1} , subtraindo os resultados obtidos dos brancos. Na Equação 21 é apresentado o cálculo para obtenção dos grupos ácidos.

$$\text{mEq} = V_T \times N_b \times \frac{(V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad \text{Equação 21}$$

Em que:

V_b e V_{am} = volume da solução padrão de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) gasto nas titulações do volume do branco e do volume da amostra (mL);

V_T = volume total da solução de HCl, NaOH, NaHCO_3 ou Na_2CO_3 (mL);

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

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

O mesmo procedimento foi realizado para obter os grupos básicos. Entretanto, os adsorventes foram mantidos em agitação com a solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, as

amostras foram filtradas e coletadas alíquotas de 10 mL, sendo nessas alíquotas adicionado o indicador fenolftaleína e novamente tituladas com NaOH (0,1 mol L⁻¹). A partir da Equação 22 é possível obter os grupos básicos.

$$mEq = V_T \times N_b \times \frac{(V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad \text{Equação 22}$$

Em que:

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

V_T = volume total da solução de HCl, NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃ (mL);

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

V_b = concentração da solução de NaOH (mEq g L⁻¹).

4.3.9 Obtenção de fotomicrografias por meio de MEV/EDS

A obtenção de fotomicrografias foi realizada no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Centro.

Para realização do ensaio, os adsorventes foram fixados em suportes metálicos com fita dupla face de carbono, e em seguida foram recobertos com camada de ouro no metalizador Quorum (modelo Q150RES). Este procedimento é realizado para evitar acúmulo de cargas negativas e assim possibilitar o registro das imagens no microscópio eletrônico de varredura (DEDAVID et al., 2007), tendo-se utilizado neste trabalho microscópio da marca Zeiss, modelo EVO/MAI 15

Com esta análise foi possível obter fotomicrografias da estrutura física dos materiais adsorventes. Além disso, o EDS possibilitou identificar qualitativamente a composição química presente na superfície das amostras analisadas.

4.3.10 Determinação da estrutura molecular dos adsorventes por meio de Difractometria de raios X (DRX)

A determinação da estrutura molecular dos adsorventes foi realizada no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Centro.

Esta análise tem por objetivo conhecer a estrutura atômica e molecular do adsorvente. Para isso, os materiais adsorventes foram analisados em um difratômetro de Raios X marca Shimatzu Co., modelo XRD-7000, operado a 30 kV, 30 mA e temperatura ambiente. Os parâmetros dos ensaios foram definidos conforme Pereira et al. (2018): 2θ variando de 5° a 75° , passo angular de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de 1° min^{-1} . A análise dos resultados foi realizada com auxílio do *software X'Pert Highscore Plus* (durante o período da licença gratuita).

4.3.11 Determinações das variações da massa em relação à temperatura

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização do Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Na ATG (análise termogavimétrica) são analisadas as mudanças de massa em relação à temperatura, o que resulta em curvas que descrevem o comportamento do material analisado. Na ATD (análise térmica diferencial) é indicada a diferença entre a temperatura da amostra e de um material de referência (termicamente inerte) em função da temperatura de forma linear.

Inicialmente, procedeu-se a limpeza da termobalança da marca BP Engenharia, modelo RB-3000-20, EUA, para obtenção do “branco” (material de referência) e verificação da normalidade da análise procedendo à corrida prévia do padrão de oxalato de cálcio monohidratado.

A análise foi feita com sensibilidade de 0,01 g, taxa de aquecimento de $10,0^\circ \text{ C min}^{-1}$ até a temperatura de 1100° C sob atmosfera de ar ambiente e cadinhos de níquel suspensos por haste de alumina, conforme pesquisa de Pereira et al. (2008).

4.3.12 Determinação da densidade aparente e porosidade do adsorvente por meio da Porosimetria de mercúrio

Na análise de porosimetria de mercúrio foi possível determinar a densidade aparente, a distribuição de tamanho e volume total de poros e a área específica dos adsorventes por meio de porosímetro marca *Poremaster® Automated Mercury Porosimeters* (8.01).

Para a realização da análise foi aplicada uma tensão superficial de mercúrio de 0,485 N/m, densidade de 13,53 g cm⁻³ e ângulo de contato mercúrio/adsorvente de 130°.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização do Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT) do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.3.13 Determinação de metais

A determinação de metais 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.

Para esta análise as amostras de lodo foram submetidas a digestão ácida, conforme procedimentos descritos na metodologia USEPA Método 3051A (2007). Após a digestão ácida, foi realizada leitura das amostras por Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente no ICP-OES.

4.3.14 Análise textural por Adsorção/dessorção de N₂

Conforme reportado por Sonai (2016) a área superficial e o volume dos poros são parâmetros importantes para a caracterização e estudo dos materiais adsorventes.

A análise textural foi realizada no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná (câmpus Palotina). Os materiais adsorventes foram analisados no equipamento Nova 2000e da Quantachrome, com programação que calcula a área superficial do adsorvente, volume de poros e tamanho médio dos poros, dentre outros parâmetros.

Assim, foi possível calcular as propriedades texturais como área específica (A_{BET}) pelo método 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_2 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).

Para a classificação das isotermas produzidas neste ensaio foram utilizados os conceitos propostos por Brunauer et al. (1938) e as atualizações propostas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) conforme Thommes et al. (2015).

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Para determinação das concentrações do corante RB 5 em solução aquosa foi utilizado o espectrofotômetro HACH UV-Vis, modelo DR 5000, EUA.

Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa do corante RB 5 com concentração de 25 mg L^{-1} para valores de pH previamente definidos (2, 4, 7, 10 e 12), com o objetivo de determinar a absorvância máxima. Desta forma, foi realizada a varredura do comprimento de onda das soluções preparadas na faixa de 190 a 1000 nm.

A partir da solução com concentração de 25 mg L^{-1} foram preparadas soluções diluídas em diferentes concentrações (2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 18, 20 e 22 mg L^{-1}) para posterior preparo da curva analítica, obtenção da equação da reta a partir do gráfico concentração de corante *versus* absorvância de cada concentração e do coeficiente de determinação (R^2).

Feito isso, foi elaborada a curva analítica no comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) do RB 5. Com a curva analítica é possível determinar o limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) de acordo com as Equações 23 e 24.

$$LOD = 3,3 \times \frac{DP_{bco}}{b} \quad \text{Equação 23}$$

Em que:

LOD = limite de detecção (mg L^{-1});

DP_{bco} = desvio padrão do branco;

b = coeficiente angular da curva.

$$LOQ = 10 \times \frac{DP_{bco}}{b} \quad \text{Equação 24}$$

Em que:

LOQ = limite de quantificação (mg L^{-1});

DP_{bco} = desvio padrão do branco;

b = coeficiente angular da curva.

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA ADSORÇÃO EM BATELADA

Foi realizado um planejamento experimental por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) tipo estrela, com fatorial 2^3 com níveis (-1 e +1); pontos axiais (-1,681 e +1,681) e triplicata no ponto central (0). Para elaboração do planejamento foram utilizadas como variáveis o pH da solução aquosa contendo o corante, a temperatura e a massa do adsorvente (Tabela 2).

Tabela 2 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento.

Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Fator 1 – pH	2	4	7	10	12
Fator 2 – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30	36	45	54	60
Fator 3 – Massa do adsorvente (g)	0,07	0,10	0,15	0,20	0,23

$\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,681$; N= número de variáveis independentes (nesta pesquisa são 3).

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Na matriz do planejamento experimental (Tabela 3) são apresentadas as três variáveis codificadas e decodificadas investigadas. Estas variáveis foram escolhidas por serem as principais influenciadoras no processo de adsorção, e o intervalo analisado foi escolhido por abranger uma faixa ampla de análise com base na literatura reportada (SONAI et al., 2016; SILVA et al., 2016; PEREIRA et al., 2018).

Tabela 3 - Matriz do delineamento experimental.

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Descodificadas		
	pH	Temperatura (°C)	Massa do adsorvente (g)	pH	Temperatura (°C)	Massa do adsorvente (g)
1	-1	-1	-1	4,0	36,1	0,10
2	+1	-1	-1	10,0	36,1	0,10
3	-1	+1	-1	4,0	53,9	0,10
4	+1	+1	-1	10,0	53,9	0,10
5	-1	-1	+1	4,0	36,1	0,20
6	+1	-1	+1	10,0	36,1	0,20
7	-1	+1	+1	4,0	53,9	0,20
8	+1	+1	+1	10,0	53,9	0,20
9	0	0	-1,681	7,0	45,0	0,07
10	0	0	1,681	7,0	45,0	0,23
11	0	-1,681	0	7,0	30,0	0,15
12	0	1,681	0	7,0	60,0	0,15
13	-1,681	0	0	2,0	45,0	0,15
14	1,681	0	0	12,0	45,0	0,15
15/16/17	0	0	0	7,0	45,0	0,15

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

A variável resposta avaliada foi a remoção do corante pela adsorção com LI, LP e LF. Após a realização dos 17 ensaios, os dados experimentais foram aplicados no *software* estatístico *Statistica 10.0* (durante o período da licença gratuita) para determinação dos efeitos das variáveis independentes, cálculo dos coeficientes de regressão e obtenção dos gráficos de curva de nível e de superfície de resposta.

Pela determinação da desejabilidade, foi possível obter a condição ótima da análise, bem como os modelos matemáticos validados em laboratório, testando esta condição experimentalmente. Assim, foram analisadas a cinética, isoterma e termodinâmica para as etapas experimentais na condição ótima obtida pela desejabilidade.

4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.6.1 Cinética de adsorção

Para os ensaios cinéticos de adsorção foi adotado o planejamento experimental para LP e LF, com as variações de pH, temperatura e massa de cada adsorvente. Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers de 125 mL, nos quais foi adicionada massa do adsorvente e 25 mL da solução aquosa contendo o corante RB 5 (concentração de 25 mg L⁻¹) com o pH ajustado conforme definido previamente no planejamento estatístico.

Os erlenmeyers foram tampados com papel alumínio e mantidos durante 8 h sob agitação a 150 rpm na temperatura escolhida conforme o ensaio, em incubadora Shaker Solab, modelo SL222. 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 e 480 minutos. As coletas das amostras foram realizadas nos intervalos de tempo previamente citados, para cada coleta, alíquotas de 20 mL foram filtradas em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m⁻²).

Após a filtração, foram realizadas as leituras das absorbâncias no espectrofotômetro Hach UV-Vis, DR 5000 no maior comprimento de onda do RB 5 em cada valor de pH para determinar a massa (quantidade) do corante adsorvida em função do tempo.

A quantidade do corante RB 5 (adsorvato) retida na solução após a filtração das amostras pode ser determinada pela Equação 25.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad \text{Equação 25}$$

Em que:

q_t = quantidade adsorvida no tempo t (mg g⁻¹);

C_o e C_t = concentração do RB 5 na fase líquida inicial e no tempo t , respectivamente (mg L⁻¹);

V = volume da solução (L);

M = massa (g) do adsorvente.

Com os resultados experimentais da variação do q_t (mg L⁻¹) em função do tempo (min), foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem 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 por meio da Equação 26.

$$R_e (\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \quad \text{Equação 26}$$

Em que:

C_o = concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹);

C_t = concentração do adsorvato no tempo t (mg L⁻¹);

R_e = eficiência de remoção (%).

4.6.2 Isotermas de adsorção

Os ensaios de isotermas de adsorção foram realizados em batelada para a condição ótima de cada adsorvente (LP e LF), variando-se as concentrações da solução de RB 5 (15, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mg L⁻¹). Dessa forma, era preparado o erlenmeyer de 125 mL e adicionado 25 mL da solução de RB 5 na dada concentração de variação, com ajuste do pH conforme a condição ótima, da mesma forma para a temperatura e massa do adsorvente.

Em seguida, os erlenmeyers foram tampados e mantidos sob agitação na incubadora Shaker Solab, modelo SL222, a 150 rpm, no período de tempo do equilíbrio da adsorção verificado por meio dos ensaios cinéticos.

Após o término do período de agitação, as amostras foram filtradas e foram coletadas alíquotas de 10 mL para posterior determinação da concentração final do corante RB 5 presente na amostra.

Com os dados experimentais da variação do q_e (mg g⁻¹) em função do C_e (mg L⁻¹) foram ajustados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, utilizando-se o *software* Origin® 8.5.1 (durante o período da licença gratuita).

4.6.3 Termodinâmica de adsorção

Foram realizados ensaios para determinação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção de Energia de Gibbs padrão (ΔG°), Entalpia padrão (ΔH°) e Entropia padrão (ΔS°) para a condição ótima obtida para cada adsorvente (LP e LF). Os ensaios de termodinâmica foram conduzidos nas temperaturas de 25, 45 e 55 °C, mantendo as mesmas concentrações do corante RB 5 utilizadas nos ensaios de isotermas (equilíbrio).

Nestes ensaios foram utilizados erlenmeyers de 125 mL contendo a massa do adsorvente e a solução aquosa de RB 5 na concentração e pH conforme definido em cada ensaio, com ajuste para as temperaturas estabelecidas. As amostras foram mantidas durante 360 min para LP e 240 min para LF (tempo de equilíbrio) sob agitação constante a 150 rpm na incubadora Shaker Solab, modelo SL222.

Decorrido o tempo do ensaio, as amostras foram filtradas e realizadas as leituras da absorbância no espectrofotômetro HACH UV-Vis, modelo DR 5000, EUA. Com os resultados da leitura foram elaborados gráficos da quantidade de adsorvato (corante RB 5) por unidade de massa (q_e) *versus* concentração final (C) do adsorvato (ou concentração no equilíbrio).

4.7 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

Os ensaios de dessorção foram realizados com base na metodologia adaptada de Hoppen et al. (2019) em relação a quantidade de massa e soluções utilizadas.

4.7.1 Preparo do adsorvente (LP e LF), escolha do regenerante e pH de dessorção

Primeiramente, foi realizada a saturação de 5 g do adsorvente (LP e LF) por meio do contato com 500 mL da solução de RB 5, com concentração de 25 mg L⁻¹. Para este ensaio foi mantido pH e temperatura encontrados na condição ótima.

O adsorvente foi mantido em agitação na incubadora Shaker SL 222, marca Solab, até atingir o tempo de equilíbrio encontrado nos ensaios adsorptivos. Em seguida o material foi filtrado em papel quantitativo de faixa azul e o adsorvente foi seco em estufa MedClave, modelo 2, a 60 °C durante 24 h.

Após essas etapas, foi possível determinar a quantidade de RB 5 adsorvido em fase sólida por meio da leitura de absorbância no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000 (Equação 27).

$$q_{tda} = (C_{0d} - C_{ed}) \cdot \frac{V}{M} \quad \text{Equação 27}$$

Em que:

q_{tda} = quantidade de adsorvato adsorvido em fase sólida (mg g⁻¹);

C_{0d} = concentração inicial de adsorvato em fase fluida (mg L⁻¹);

C_{ed} = concentração final de adsorvato ou no equilíbrio na fase fluida (mg L⁻¹);

V = volume da solução (L);

M = massa do adsorvente (g)

Para a escolha do regenerante de dessorção foram testadas água destilada 100%; solução de metanol 50%, 75% e 100%; etanol 50%, 75% e 100%; Hidróxido de sódio 1 M; Ácido acético 50%; Ácido nítrico 50%; Persulfato de potássio (0,1 mol L⁻¹) e Peróxido de Hidrogênio 10%, em pH 3,3; pH = pH_{pcz} e pH 11,7. Estes regenerantes foram testados com base em Moghaddam, Moghaddam e Arami (2010) e Hoppen et al. (2019).

O ensaio consistiu na adição de 0,21 g do adsorvente (massa da condição ótima de adsorção) saturado de RB 5 em 25 mL da solução regenerante a ser testada em um erlenmeyer. Posteriormente, os erlenmeyers foram mantidos a temperatura de 25 °C em uma incubadora shaker SL222, marca Solab a 150 rpm. O ensaio foi mantido em andamento por 480 min.

Na sequência, o material foi filtrado em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m⁻²) e realizada a leitura de absorbância no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000. Dessa forma, foi possível construir gráficos de pH *versus* percentual de dessorção.

4.7.2 Cinética de dessorção

Para realização do ensaio cinético de dessorção foram adicionados 25 mL de solução regenerante e 0,21 g do adsorvente (LP e LF) saturado com RB 5 aos erlenmeyers e ajustado o pH conforme resultados obtidos nos ensaios prévios com a solução regenerante. Os frascos foram mantidos em shaker SL 222, marca Solab, com rotação de 150 rpm e temperatura de 25 °C.

As amostras foram coletadas nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 e 480 minutos. Posteriormente, o adsorvente foi filtrado em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m⁻²) e foi efetuada a leitura em espectrofotômetro Hach Uv-Vis, modelo DR/5000, EUA, da concentração remanescente do RB 5 na solução.

A quantidade do adsorvato (RB 5) dessorvida foi determinada conforme a Equação 28.

$$q_{td} = C_{ed} \cdot \frac{V}{M} \quad \text{Equação 28}$$

Em que:

q_{td} = quantidade do adsorvato dessorvido do adsorvente (mg g⁻¹);

C_{ed} = concentração do adsorvato dessorvido em fase fluida em qualquer instante t (mg L⁻¹);

V = volume de solução regenerante (L);

M = massa do adsorvente (g).

Para determinar a quantidade do RB 5 retida na fase sólida foi utilizada a Equação 29.

$$q_{tds} = q_{tda} - q_{td} \quad \text{Equação 29}$$

Em que:

q_{tds} = quantidade de adsorvato retido na fase sólida (mg g^{-1});

q_{tda} = quantidade do adsorvato adsorvido em fase sólida (mg g^{-1});

q_{td} = quantidade do adsorvato desorvido do adsorvente (mg g^{-1}).

Com os resultados experimentais obtidos foram ajustados os modelos cinéticos de dessorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

4.7.3 Isotermas de dessorção

Os ensaios de equilíbrio da dessorção foram realizados com variações da massa do adsorvente saturado com RB 5, em 0,01; 0,03; 0,05; 0,08; 0,10; 0,13; 0,15; 0,18; 0,20; 0,23; 0,25 e 0,28 g. Foram definidas massas menores que as da condição ótima de adsorção, sendo testadas apenas algumas acima, para verificar a interferência dessa variável.

As amostras foram adicionadas em erlenmeyers contendo 25 mL da solução regenerante ajustado o pH conforme previamente determinado. Posteriormente, os erlenmeyers foram mantidos na incubadora shaker Solab, modelo SL 222, Brasil, a agitação de 150 rpm e temperatura de 25 °C durante o tempo de equilíbrio determinado nos ensaios cinéticos de dessorção.

Ao término destes ensaios, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m^{-2}) e realizadas as leituras das absorbâncias da concentração remanescente do RB 5 no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000, EUA.

Com os resultados obtidos foram construídos os gráficos da quantidade desorvida (q_e) *versus* concentração final ou concentração no equilíbrio (C), e posteriormente ajustados os modelos de equilíbrio.

4.7.4 Termodinâmica da dessorção

Os ensaios termodinâmicos de dessorção foram conduzidos mantendo as mesmas massas de lodo saturado utilizadas nos ensaios das isotermas de dessorção.

As amostras foram adicionadas em erlenmeyers em contato com 25 mL da solução regenerante com ajuste de pH previamente escolhido durante o tempo de equilíbrio obtido na cinética da dessorção.

Ao término dos ensaios as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m^{-2}) e efetuadas as leituras da concentração remanescente do RB 5 no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA.

O estudo termodinâmico da dessorção do RB 5 foi realizado nas temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$ para determinar os parâmetros termodinâmicos: energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°).

4.8 CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Para investigar a eficiência de reutilização do LP e do LF foi utilizada a metodologia proposta por Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) na qual os autores realizaram ciclos compostos das etapas de adsorção e dessorção. Segundo estes autores, a quantidade de ciclos realizados é variável, pois depende do comportamento do adsorvato e do adsorvente utilizados.

Assim, na primeira etapa (adsorção) de cada ciclo, massas de $0,21 \text{ g}$ de cada material adsorvente (LP e LF) foram adicionadas em erlenmeyers juntamente com 25 mL da solução aquosa contendo o RB 5 com concentração de 100 mg L^{-1} (essa concentração foi escolhida para saturar ao máximo o adsorvente). O pH e a temperatura foram ajustados para a condição ótima obtida nos ensaios de adsorção. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação a 150 rpm na incubadora shaker Solab, modelo SL 222 durante o tempo de equilíbrio determinado nos ensaios cinéticos de adsorção.

O material adsorvente saturado com o RB 5 foi filtrado em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m^{-2}) para separação da fase fluida, e posteriormente realizada a determinação da concentração remanescente do corante no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, EUA.

Na segunda etapa (processo de dessorção), o material adsorvente retido no filtro da primeira etapa (adsorção) foi colocado no erlenmeyer com 25 mL da solução regenerante escolhida. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação a 150 rpm e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ na incubadora shaker Solab, modelo SL222, durante o tempo de equilíbrio determinado nos ensaios cinéticos de dessorção.

O material adsorvente foi separado da fase líquida por filtração em papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m^{-2}) e foram realizadas as leituras da concentração remanescente do RB 5 da solução no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, USA.

Este ciclo foi realizado em triplicata e a quantidade adsorvida foi determinada de acordo com a Equação 25, também utilizada na cinética de adsorção. A quantidade dessorvida

do RB 5 foi determinada de acordo com a Equação 28, também utilizada na cinética de dessorção.

O percentual correspondente à eficiência da adsorção e dessorção é expresso por meio da Equação 30.

$$P_{ad} = \frac{q_t}{q_{tds}} \cdot 100 \quad \text{Equação 30}$$

Em que:

P_{ad} = percentual de eficiência de adsorção e dessorção (%);

q_t = quantidade do adsorvato dessorvida do adsorvente (mg g^{-1});

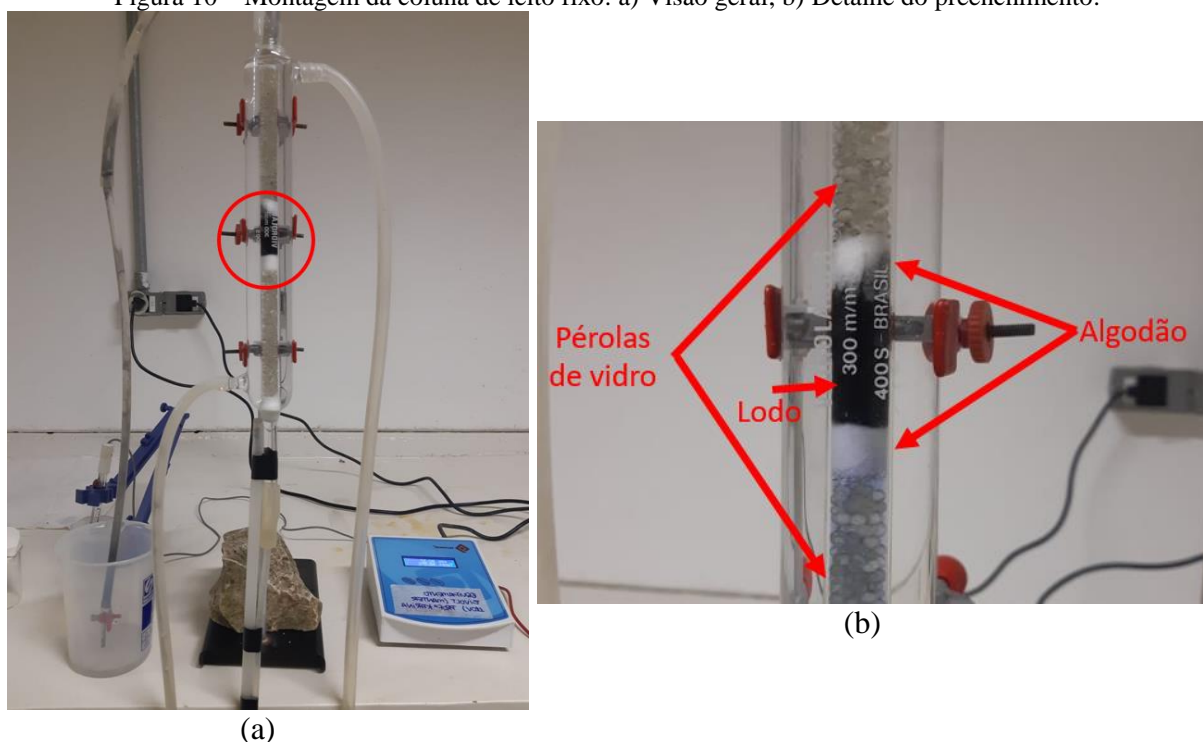
q_{tds} = quantidade do adsorvato retida na fase sólida (mg g^{-1}).

4.9 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados em um sistema composto por uma coluna de vidro borossilicato (tipo condensador Liebig) com 0,86 cm de diâmetro interno e 40,16 cm de altura (Figura 10).

A coluna foi preenchida em sentido ascendente. Inicialmente foram colocadas pérolas de vidro para sustentação do leito e criação de uma zona de fluxo pistonado na entrada da coluna, conforme estrutura sugerida por Couto Junior et al. (2015). Em seguida, foram colocados chumaços de algodão para garantir que o carvão não penetrasse ente as perólas de vidro. Posteriormente, a coluna foi alimentada com água destilada até próximo ao topo, sendo o fluxo interrompido e o carvão de lodo adicionado em seguida. Após a sedimentação do carvão lodo, outro chumaço de algodão foi colocado na parte superior, e na sequência, foi finalizada a montagem da coluna com a adição de mais uma camada de pérolas de vidro. É importante ressaltar que não há interferência dos materiais inertes no processo de adsorção.

Figura 10 – Montagem da coluna de leito fixo: a) Visão geral; b) Detalhe do preenchimento.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

A alimentação foi realizada no sentido ascendente com o auxílio de uma bomba peristáltica marca Provitec, modelo DMN 25000 AX-D, e o controle de temperatura foi realizado por meio de banho termostático marca Nova Ética, modelo 314 DN.

Os ensaios foram realizados de acordo com as variáveis estabelecidas no planejamento experimental. As amostras foram coletadas em intervalos de 2 minutos nos 15 minutos iniciais e intervalos de 5 minutos após esse instante.

O planejamento experimental (Tabela 4) foi realizado com fatorial 2^3 com níveis (-1 e +1) e triplicata no ponto central (0). No planejamento experimental foram fixados pH e temperatura da condição ótima, obtida nos ensaios cinéticos de adsorção (em mesa shaker) para LP e LF, ou seja, foram fixados os valores de pH 11,7 e temperatura 42,6 °C nos ensaios para LP e pH 3,3 e temperatura 51,3 °C nos ensaios para LF.

Tabela 4 - Níveis e fatores experimentais utilizados no delineamento.

Fatores experimentais	Variáveis codificadas				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Fator 1 – Vazão (mL min ⁻¹)	2	3	5	7	8
Fator 2 – Concentração (mg L ⁻¹)	15	19	25	31	35
Fator 3 – Massa do adsorvente (g)	0,21	0,33	0,50	0,80	1,00

$\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,681$; N= número de variáveis independentes (nesta pesquisa são 3).
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Na Tabela 5 é apresentada a matriz do planejamento experimental com as variáveis codificadas e decodificadas investigadas.

Tabela 5 - Matriz do delineamento experimental.

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Descodificadas		
	Vazão	Concentração	Massa do adsorvente	Vazão (mL min ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Massa do adsorvente (g)
1	-1	-1	-1	3,2	19,1	0,33
2	+1	-1	-1	6,8	19,1	0,33
3	-1	+1	-1	3,2	30,9	0,33
4	+1	+1	-1	6,8	30,9	0,33
5	-1	-1	+1	3,2	19,1	0,80
6	+1	-1	+1	6,8	19,1	0,80
7	-1	+1	+1	3,2	30,9	0,80
8	+1	+1	+1	6,8	30,9	0,80
9	0	0	-1,681	5,0	25,0	0,21
10	0	0	1,681	5,0	25,0	1,00
11	0	-1,681	0	5,0	15,0	0,50
12	0	1,681	0	5,0	35,0	0,50
13	-1,681	0	0	2,0	25,0	0,50
14	1,681	0	0	8,0	25,0	0,50
15/16/17	0	0	0	5,0	25,0	0,50

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

A variável resposta avaliada foi o tempo (em minutos) de 90% de saturação do leito com o corante RB 5 utilizado para LP e LF. Após a realização dos 17 ensaios, os dados experimentais foram aplicados no *software* estatístico *Statistica 10.0* (durante o período da licença gratuita) para determinação dos efeitos das variáveis independentes, cálculo dos coeficientes de regressão e obtenção dos gráficos de curva de nível e de superfície de resposta.

Pela determinação da desejabilidade, foi possível obter a condição ótima da análise, bem como os modelos matemáticos validados em laboratório, testando esta condição experimentalmente.

4.10 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL APLICADO A CONDIÇÃO ÓTIMA DOS ENSAIOS EM BATELADA E FLUXO CONTÍNUO

Amostras de efluente têxtil foram gentilmente cedidas por uma lavandeira e tinturaria localizada na município de Cianorte, estado do Paraná. A coleta das amostras foi realizada na saída do sistema de sedimentação/decantação da estação de tratamento de efluentes. Este ponto foi escolhido para coleta a fim de minimizar a interferência da presença de sólidos em suspensão na adsorção em coluna de leito fixo, que poderia causar a colmatação da carreira de filtração.

Posteriormente, este efluente foi tratado nas condições ótimas obtidas para LP e LF tanto para os ensaios em batelada, quanto para os ensaios em coluna de leito fixo. Foi realizada caracterização físico-química (Tabela 6) das amostras antes e após o tratamento, em duplicata.

Tabela 6 - Parâmetros analisados antes e após a adsorção do efluente têxtil (mesa shaker e coluna de leito fixo).

Parâmetros	Unidade	Método de análise	Nº do método	Referência
pH	-	Potenciométrico	4500_H+	Rice et al. (2012)
Demanda química de oxigênio	mg L ⁻¹	Espectrofotométrico	5220_D	Rice et al. (2012)
Condutividade	mS cm ⁻¹	Condutimétrico	2510_B	Rice et al. (2012)
Turbidez	UNT	Nefelométrico	2130_B	Rice et al. (2012)
Alcalinidade total	mg L ⁻¹	Titulométrico	-	Ripley, Boyle e Converse (1986)
Ácidos voláteis	mg L ⁻¹	Titulométrico	-	Dillalo e Albertson (1961)
Remoção de cor	%	Espectrofotométrico	-	Silva et al. (2017)

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

O mesmo tratamento e caracterização físico-química foram realizados para as amostras do efluente têxtil coletado e fortificado com RB 5 (20 mg L⁻¹) conforme procedimentos descritos por Türgay et al. (2011). Essa fortificação foi realizada para avaliar se o corante estudado interferiria nas características do efluente e conseqüentemente nos resultados obtidos para o tratamento.

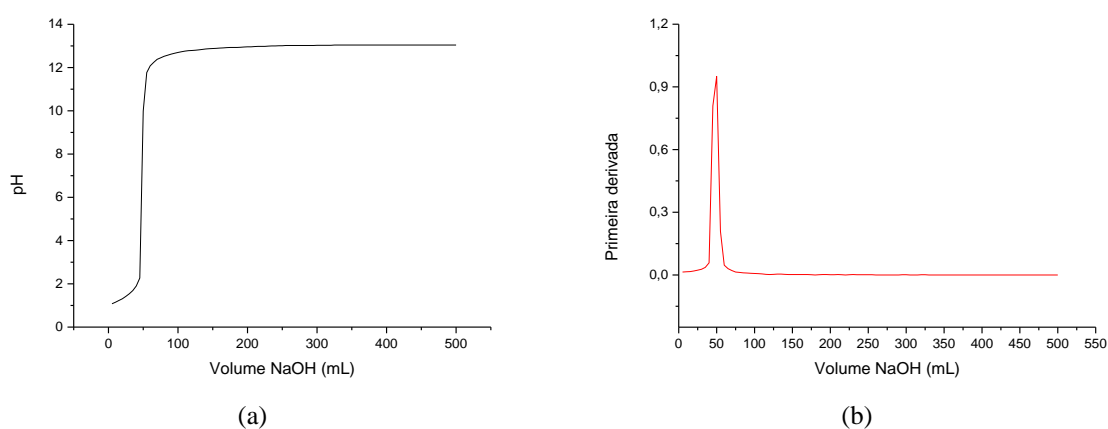
Para este ensaio as amostras de lodo com o efluente têxtil foram mantidas em shaker durante o tempo de equilíbrio obtido nos ensaios de cinética de adsorção. Na coluna de leito fixo, o ensaio durou o tempo de saturação em 90% obtido na condição ótima.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVATO (RB 5)

Na Figura 11 são apresentadas a variação do volume do NaOH em função do pH e da primeira derivada para determinação do pKa.

Figura 11 - pKa do RB 5. a) Dados experimentais; b) Primeira derivada.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Na Figura 11a é possível observar o aumento do pH em função da adição da solução de NaOH; e na Na Figura 11b nota-se a primeira derivada dos valores medidos, na qual é estabelecido o ponto final (ponto de inflexão) da titulação, e conseqüentemente, o pKa correspondente a metade do pH neste ponto.

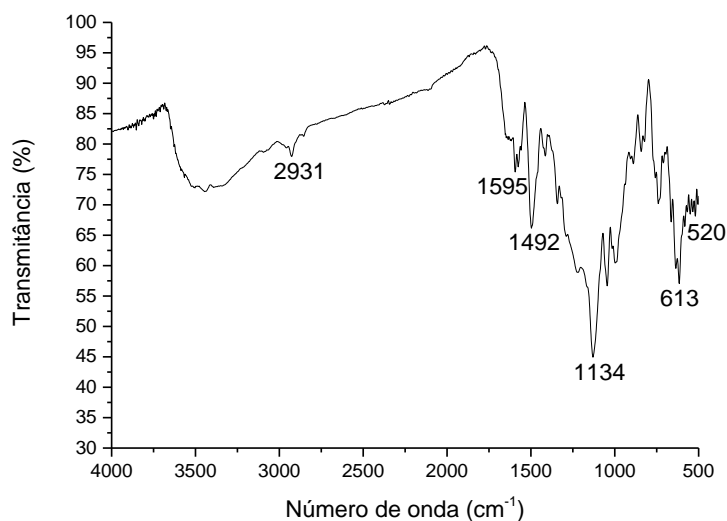
Como o pH final resultou 12 e o pKa do RB 5 em 6, define-se que a carga da molécula do RB 5 é negativa em valores de pH superiores a 6. No entanto, Donnaperna et al. (2009) encontraram dois valores de pKa para o RB 5, o primeiro em 3,8 e o segundo em 6,9.

De acordo Reijenga et al. (2013) o pKa está entre os parâmetros mais utilizados para entendimento do comportamento das substâncias, pois ele indica em que valor a substância estará metade ionizada e metade não-ionizada.

No entanto, poucas pesquisas tem sido reportadas na literatura com valores de pKa para corantes, o que dificulta a comparação com outros estudos.

A análise de FTIR foi realizada para identificar os principais grupos funcionais presentes nas estruturas do corante Preto reativo 5 (RB 5), conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Espectrograma da amostra de RB 5.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na Figura 12 podem ser observadas as bandas 2931, 1595, 1492 1134, 613 e 520 cm^{-1} . Comparando essas bandas com a pesquisa de Lopes e Fascio (2004) onde os autores apresentaram um esquema (Anexo 1) para interpretação de espectros na região do infravermelho, pode-se constatar a ausência de absorção devido ao estiramento C=O (banda 1820-1630 cm^{-1}).

Ao passo que o estiramento C=O é ausente, o estiramento C-O é presente, identificado pela presença de banda no intervalo 1300-1000 cm^{-1} (representado por 1134 cm^{-1}). Da mesma forma, essa banda de 1134 cm^{-1} pode indicar a presença de alquil-éter (1150-1080 cm^{-1}) e alquil-amina (1230-1030 cm^{-1}).

As bandas 520, 613 e 1134 cm^{-1} encontram-se dentro do intervalo 1400-500 cm^{-1} e indicam presença de haletos de alquila C-X (composto orgânico que possui um halogênio ligado a um carbono saturado de um hidrocarboneto de cadeia aberta).

Ainda, a banda de 2931 cm^{-1} representa a presença de alcano (3000-2840 cm^{-1}), que indicam a ocorrência de ligações covalentes simples entre os átomos de carbono. E também observa-se a presença de grupos sulfônicos, representados pelo intervalo de 1492-1134 cm^{-1} .

Por fim essas bandas presentes descrevem a superfície do adsorvato e as condições que ele será submetido a adsorção, o que possibilita indicar o mecanismo de adsorção (a ser apresentado na Seção 5.9) presente quando cruzado com a caracterização dos adsorventes.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Na caracterização dos adsorventes não são apresentados resultados para LI após a adsorção, devido ao fato de LI não ter sido utilizado para os ensaios adsorptivos, pois não apresentou capacidade de adsorção quando testado. Sendo assim, este material foi apenas caracterizado inicialmente para observar as diferenças das características entre os tratamentos realizados.

5.2.1 Análises físico-químicas e texturais

As análises físico-químicas foram realizadas nas amostras do lodo *in natura* (LI), lodo pirolisado (LP) e lodo funcionalizado (LF), com o objetivo de correlacioná-las com suas capacidades adsorptivas (Tabela 7).

Tabela 7 - Resultados obtidos na caracterização físico-química dos adsorventes antes da adsorção.

PARÂMETROS	N	LI*	LP*	LF*
pH	3	5,69 (0,02)	4,50 (0,01)	4,31 (0,03)
Massa específica real (g cm ³)	3	1,59 (0,01)	2,06 (0,02)	2,25 (0,005)
Análise imediata (% , bs)				
Teor de umidade (%)	3	3,01 (0,39)	2,16 (0,21)	0,50 (0,12)
Teor de material volátil (%)	3	49,12 (0,26)	36,51 (0,98)	47,45 (0,66)
Teor de cinzas (%)	3	47,23 (0,21)	36,76 (1,83)	45,60 (0,24)
Teor de carbono fixo (%)**	3	3,65 (0,86)	26,73 (0,64)	6,95 (0,48)

Legenda: N = número de amostras; *Os valores correspondem à média (desvio padrão); bs: base seca; **Teor de carbono fixo = 100 – Teor de cinzas – Teor de material volátil (FALLAVENA et al., 2013).
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Na Tabela 7 pode-se observar que os valores de pH foram de 5,69 (0,02) para LI; 4,50 (0,01) para LP e 4,31 (0,03) para LF, ou seja, houve diminuição do valor de pH em função dos tratamentos aplicados de pirólise e de funcionalização com ácido nítrico. Ao contrário do apresentado, Pereira et al. (2018) observaram em seu estudo um comportamento de acréscimo no pH devido à pirólise (LI = 6,33 e LP = 8,19), tendo-se, no entanto, um decréscimo no pH para o material funcionalizado (LF = 3,41).

Esta influência no pH devido aos tratamentos aplicados também foi reportada por Sonai et al. (2016) que em sua pesquisa verificaram um decréscimo no pH quando o lodo

biológico foi submetido à pirólise e funcionalização com ácido sulfúrico, resultando em pH inicial de 6,28, pH após a pirólise de 7,66, e pH após funcionalização de 3,80.

Na análise da massa específica obtida a partir do método de picnometria de hélio, para a densidade real foram obtidos os valores de $1,59 \text{ g cm}^{-3}$ para LI; $2,06 \text{ g cm}^{-3}$ para LP e $2,25 \text{ g cm}^{-3}$ para LF. Estes valores estão dentro do esperado conforme reporta a literatura, a exemplo dos valores obtidos por Pereira et al. (2018) de $1,56 \text{ g cm}^{-3}$ para LI, $2,42 \text{ g cm}^{-3}$ para LP e $1,98 \text{ g cm}^{-3}$ para LF. Estes valores são importantes, pois traduzem a composição do material e tais atributos podem favorecer a adsorção. De acordo com Moura e Figueiredo (2002) a vantagem do método de picnometria de hélio consiste na sua capacidade em medir o volume total e a densidade real da amostra, descontando os poros existentes, a menos que estes estejam fechados e assim inacessíveis ao gás hélio utilizado na análise. Além disso, segundo estes autores é possível medir volumes de sólidos com qualquer teor de umidade.

Os resultados de teor de umidade foram de 3,01% (0,39) para LI, 2,16% (0,21) para LP e 0,50% (0,12) para LF. Esta variação condiz com o procedimento experimental realizado, pois LI foi submetido a secagem na estufa ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h, e posteriormente parte deste adsorvente foi pirolisado em mufla ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) por 2 h para produção do LP, reduzindo a umidade. Por fim, parte desta amostra foi lavada com ácido nítrico e mais uma vez levada a estufa ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h, resultando no material LF.

Geethakarathi e Phanikumar (2011) determinaram valores de teor de umidade inferiores (3,6% para LI e 1,5% para LP) em amostras de lodo de efluente de curtume, o que pode ser explicado pela temperatura mais alta ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) a que submeteram as amostras na pirólise.

Comparado com a pesquisa de Pereira et al. (2019) o valor do teor de umidade para LI foi similar (3,82%), ao passo que para LP (0,81%) e LF (7,57%) os valores são mais distantes. De acordo com os mesmos autores, a realização da secagem em estufa como pré-tratamento do LI contribui para um menor teor de umidade quando comparado aos demais materiais adsorventes.

Além do teor de umidade, também foi determinado o teor de material volátil dos materiais tendo-se 49,12% (0,26) na amostra LI, 36,51% (0,98) na amostra LP e 47,45% (0,66) na amostra LF. Segundo Gontijo (1996) o teor de material volátil é afetado diretamente pela área superficial e distribuição dos poros; neste sentido, o autor ainda reporta que geralmente valores de material volátil elevados indicam baixos valores de área superficial, o que torna essas características inversamente proporcionais.

Com base nesses resultados, pode-se observar que os valores para material volátil apresentaram decréscimo do LI para o LP, o que pode ser explicado pelo tratamento térmico realizado, e que pode ter originado compostos condensados.

De acordo com Vasques et al. (2011) quando comparados dois materiais, aquele com maior valor de material volátil terá menores valores de área superficial específica. E esta característica pode ser observada nos resultados encontrados nesta pesquisa.

Ainda, Vasques et al. (2011) utilizaram como adsorvente lodo residual de indústria têxtil e obtiveram teor de material volátil de 47,44% para o lodo *in natura* e 18,62% para o lodo pirolisado. Também, Pereira et al. (2018) obtiveram resultados similares ao do presente estudo, para as amostras do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado quimicamente de 58,49% (0,30), 24,08% (0,51) e 43,57% (1,41), respectivamente.

Para o teor de cinzas, os resultados obtidos foram de 47,23% (0,21) na amostra LI, 36,76% (1,83) na amostra LP e de 45,60% (0,24) na amostra LF.

Segundo Brandão et al. (2006) a análise do teor de cinzas dos adsorventes indica o teor de matéria orgânica relacionada à volatilização de substâncias pela elevação da temperatura (de aproximadamente 650 °C), e a sua transformação em CO₂, H₂O, dentre outros compostos.

Em estudo comparativo do teor de cinzas, Fonts et al. (2009) obtiveram valores similares aos reportados nessa pesquisa, com amostras de lodo de esgoto *in natura* variando entre 39,9 a 52,0% para o teor de cinzas.

Geethakarathi e Phanikumar (2011) utilizaram lodo de efluente de curtume e obtiveram teor de cinzas de 28,36% para amostra de lodo *in natura* e 18,75% para amostra de lodo pirolisado. Estes resultados são inferiores aos observados nessa pesquisa. E Silva et al. (2016) verificaram teor de cinzas igual a 34,8% para lodo de esgoto de lavanderia industrial na forma *in natura*.

Pereira et al. (2018) indicaram que os valores para o teor de cinzas foram 48,03% (0,03) para LI, 18,96% (0,49) para LP e 46,34% (0,53) para LF. Estes resultados são similares aos obtidos nessa pesquisa. Os autores afirmam que devido ao lodo de esgoto possuir matéria orgânica abundante, o teor de cinzas é superior quando comparado aos adsorventes provenientes de outros tipos de lodo.

Conforme Moreno-Castilla, Ramón-López e Marín Carrasco (2000) quanto menor for o teor de cinzas mais eficiente é o processo de adsorção, pois as cinzas podem modificar o valor de pH e contaminar o meio.

Quanto ao carbono fixo, os resultados obtidos foram iguais a 3,65% (0,86) na amostra LI, 26,73% (0,64) na amostra LP, e de 6,95% (0,48) na amostra LF. Na pesquisa de Sonai et al.

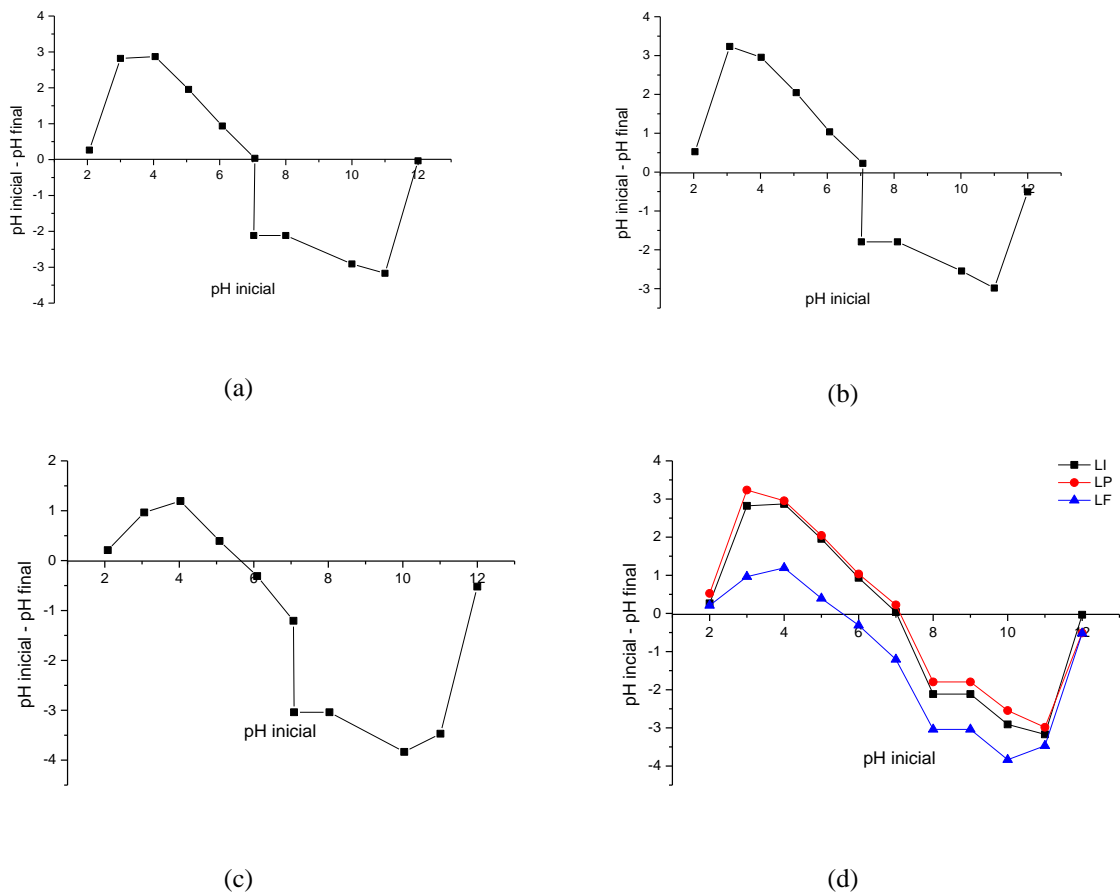
(2016) os autores obtiveram valor de 44,47% para teor de carbono fixo em amostra de LI. É importante ressaltar que quanto maior for o valor de carbono fixo, menor é a quantidade de impurezas presentes na amostra e assim o processo de adsorção tende a ser mais eficiente.

Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que os tratamentos aplicados nos adsorventes contribuem para a variação de suas características, isso quando comparados entre si. Sendo que este tratamento térmico e químico aplicados são fundamentais para boa eficiência de adsorção quando comparado ao adsorvente sem tratamento algum.

5.2.2 pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})

Na Figura 13 são apresentados os gráficos obtidos com a análise do pH_{pcz} nas amostras de cada adsorvente.

Figura 13 – Valores de pH_{pcz} antes da adsorção para: a) LI; b) LP; c) LF; d) LI, LP e LF.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Na análise do pH_{pcz} foram obtidos valores de 7,13 na amostra LI, 7,27 na amostra LP e 5,65 na amostra LF. Com base na pesquisa de Al-Degs et al. (2008) pode-se afirmar que esses resultados representam o valor do pH no qual as cargas da superfície do adsorvente são nulas, e são influenciadas pelos grupos funcionais presentes.

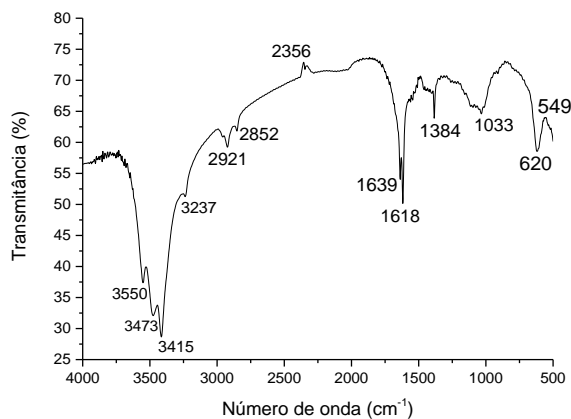
Foi possível constatar que os grupos funcionais presentes são neutros para as amostras de LI e LP, e ácidos para as amostras de LF. Vale ressaltar que para valores superiores à neutralidade, a superfície do material adsorvente reúne cargas negativas e para valores inferiores à neutralidade, cargas positivas, conforme reportado por Cerovic et al. (2007).

Alguns autores reportam valores similares aos obtidos nesta pesquisa, como Gupta e Garg (2015) que obtiveram pH_{pcz} de 7,2 e 7,4 nas amostras de LI e LP, respectivamente; Sonai et al. (2016) que observaram pH_{pcz} de 4,0 em amostras de lodo têxtil tratadas com ácido sulfúrico; e Pereira et al. (2018) que notaram valores do pH_{pcz} de 7,40 nas amostras de LP e de 4,80 nas amostras de LF.

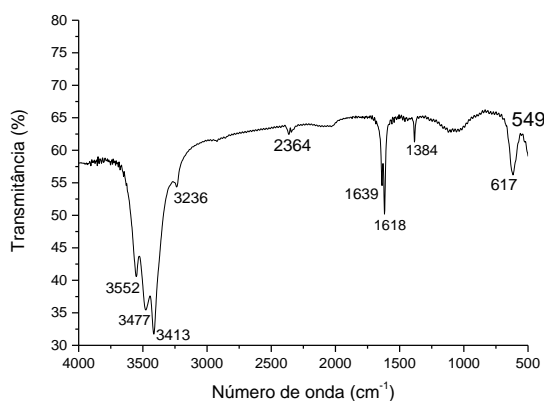
5.2.3 Determinação dos grupos funcionais por meio de FTIR

A análise de FTIR foi realizada para identificar os principais grupos funcionais presentes nas estruturas das amostras do lodo LI, LP e LF, antes e após a adsorção (para o LI não foi realizada após a adsorção, pois não foram realizados ensaios adsorptivos com este adsorvente, devido à este não apresentar boa capacidade de adsorção), conforme apresentado nos espectrogramas da Figura 14.

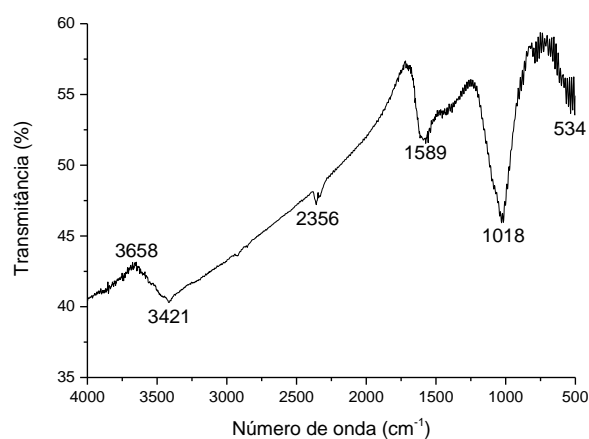
Figura 14 - Espectrogramas das amostras de lodo. a) LI antes da adsorção; b) LP antes da adsorção; c) LP após a adsorção; d) LF antes da adsorção e e) LF após a adsorção.



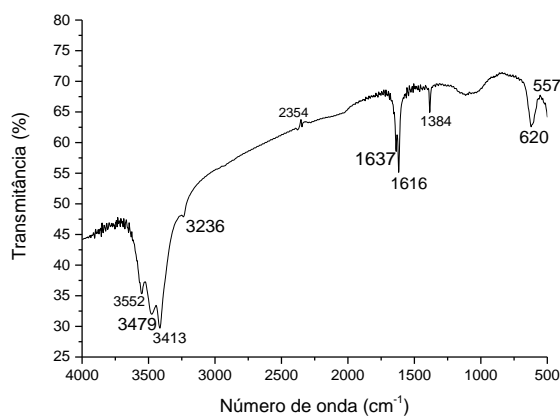
(a) LI antes da adsorção



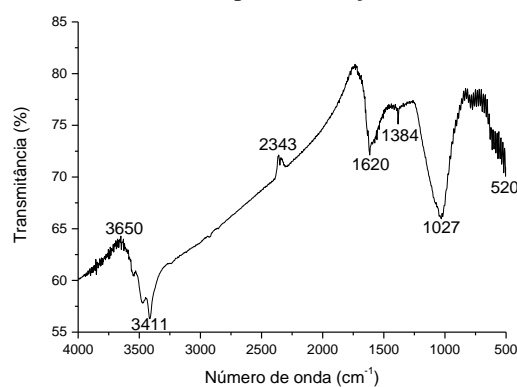
(b) LP antes da adsorção



(c) LP após a adsorção



(d) LF antes da adsorção



(e) LF após a adsorção

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

A heterogeneidade na composição do lodo contribui para a presença de diferentes bandas no espectro do infravermelho. Na Figura 14 é possível observar bandas similares nos espectrogramas para as amostras dos adsorventes, com banda na faixa de transmitância de 3600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , que segundo Silverstein et al. (2007) corresponde ao pico de absorção de vibração de alongamento simétrico e assimétrico O-H de grupos carboxílicos de fenol e N - H de grupo aminas e amidas.

Kyzas, Lazaridis e Dalıyanni (2013) também justificam a presença dessa faixa de banda referente ao grupo funcional -OH e de grupos fenólicos. Ainda, Nielsen e Badosz (2016) reportam que as aminas e amidas estão relacionadas com as proteínas presentes no lodo.

Na comparação entre os adsorventes não foi possível constatar a presença da banda 2921 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} tanto nas amostras do LP quanto nas do LF, mas apenas nas amostras do LI. Segundo Zhang et al. (2011) essa banda se refere ao pico de absorção de vibração de alongamento simétrico e assimétrico C-H e pode ser facilmente rompida com mudança de temperatura, como no preparo do LP e LF nesta pesquisa.

Ainda de acordo com Zhang et al. (2011), a presença dessas bandas pode indicar a existência de cadeia alifática. O mesmo foi reportado por Pereira et al. (2018) utilizando lodo de esgoto como adsorvente.

Conforme reporta Kyzas, Lazaridis e Deliyanni (2013) as bandas próximas a 2355 cm^{-1} (2364 , 2354 e 2343 cm^{-1}) atribuem a influência dos grupos metil e metileno. Hoppen et al. (2019) também observaram a banda de 2355 cm^{-1} utilizando carvão ativado de coco de babaçu na adsorção e dessorção de ácido acetilsalicílico.

De acordo com Jindarom et al. (2007) e Kacan (2016) as bandas observadas na região de 1850 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} (em torno de 1620 cm^{-1}) correspondem ao pico de absorção de vibração de alongamento simétrico e assimétrico C=O dos grupos carboxílicos.

Uma banda que é comum nos três adsorventes é a de 1384 cm^{-1} que indica a presença de alcenos conforme reportado por Silverstein et al. (2007) e observado por Pereira et al. (2018) em sua pesquisa.

Maderova et al. (2016) observaram bandas de 3077 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} em amostras de lodo modificado magneticamente; essas bandas indicam o pico de absorção de vibração de alongamento simétrico e assimétrico de C=O e O-H.

Sonai et al. (2016) observaram bandas de 3394 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} e 1094 cm^{-1} em amostras de lodo de esgoto têxtil, e identificaram como sendo um pico de absorção de vibração de alongamento simétrico e assimétrico de O-H.

Ao comparar os espectrogramas antes e após a adsorção, constata-se que a maioria das bandas que estavam presentes no lodo antes da adsorção, permaneceram após a realização do processo de adsorção nas amostras do LP e do LF. Ainda foi observada redução da amplitude da transmitância após a adsorção, pois o corante e o processo adsortivo em si, fazem com que a superfície tenha suas características modificadas. Além disso, constatou-se também que os tratamentos térmico e químico promoveram remoção de parte da matéria orgânica, o que explica a redução do grupos funcionais.

Para melhor visualização é apresentado na Tabela 8 um resumo dos grupos funcionais e bandas de absorção identificadas a partir da realização da análise de FTIR.

Tabela 8 - Grupos funcionais e bandas de absorção identificadas por meio das análises de FTIR nas amostras de lodo LI, LP e LF.

Grupo ou funcionalidade	Regiões (cm⁻¹)
Alcenos	1000-650; 1420-1380
Aromáticos	3250-3150
C-O	840-640
O-H	1200-1000; 3600-3200
C = O	1850-1650
C≡N	2380-2280
NH ₂ NH	3500-3200
C-H	2921-2852
Metil e metileno	2355

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Observando a Tabela 8, constata-se que a adsorção pode ocorrer por mais de um mecanismo para ambos os adsorventes, como pontes de hidrogênio e interação eletrostática. A discussão de mecanismos de adsorção será detalhada na Seção 5.9.

5.2.4 Determinação dos grupos ácidos e básicos pelo Método de Boehm

Na Tabela 9 podem ser observados os resultados referentes a análise dos grupos ácidos, básicos e neutros na superfície dos adsorventes LI, LP e LF pelo método de Boehm.

Tabela 9 - Identificação dos grupos funcionais pelo método de Boehm, antes da adsorção.

Amostra	Grupos ácidos (mEq g⁻¹)				Grupos básicos (mEq g⁻¹)	pH_{pcz}
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Total		
Lodo <i>in natura</i>	0,87 (0,16)	0,72 (0,18)	0,47 (0,15)	2,06 (0,16)	0,61 (0,004)	7,13
Lodo pirolisado	0,41 (0,02)	0,38 (0,02)	0,14 (0,03)	0,93 (0,02)	0,40 (0,03)	7,27
Lodo funcionalizado com HNO ₃	1,01 (0,55)	0,80 (0,52)	0,37 (0,13)	2,18 (0,40)	0,50 (0,08)	5,65

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Pode-se observar, a partir da Tabela 9, um maior número de grupos ácidos quando comparado aos grupos básicos, o que indica a predominância de grupos ácidos na superfície dos adsorventes analisados. Ainda, vale ressaltar que o LF foi o adsorvente com maior predominância de grupos ácidos (2,18 mEq g⁻¹) quando comparado a LI e LP, o que se deve ao tratamento com ácido nítrico na etapa de funcionalização do material. Este fato pode ser

corroborado com o valor do pH_{pcz} do LF que é ácido quando comparado aos demais adsorventes.

Nesta pesquisa foram observados valores similares aos reportados por Sonai et al. (2016) em amostras de lodo de efluente têxtil pirolisadas (500 °C) e funcionalizadas com H₂SO₄, respectivamente: 1,012 e 0,828 mEq g⁻¹ de ácidos carboxílicos, 0,388 e 0,286 mEq g⁻¹ de ácidos fenólicos e 0,128 e 0,038 mEq g⁻¹ de ácidos lactônicos.

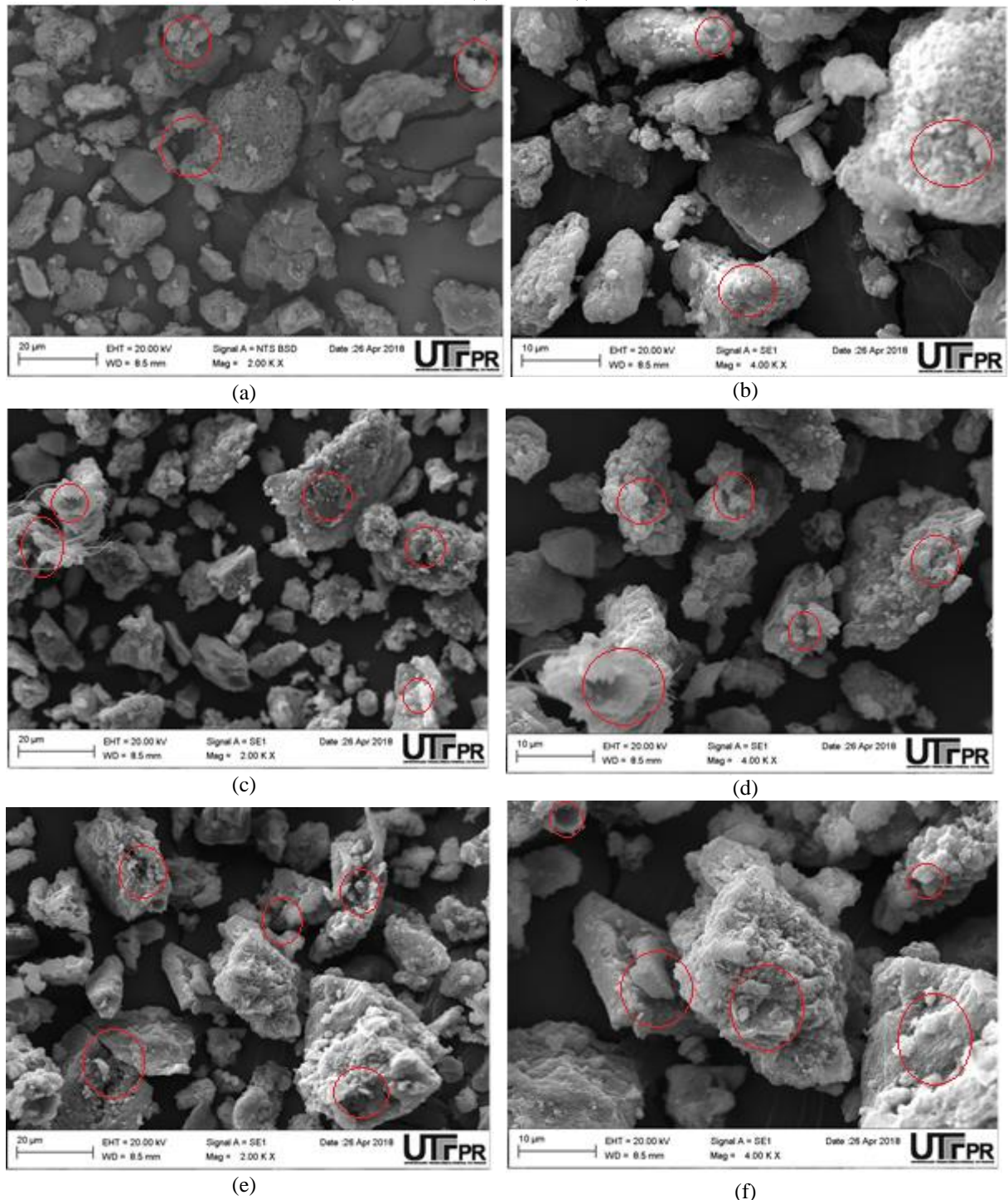
Pereira et al. (2018) obtiveram valores próximos aos desta pesquisa, sendo que os autores também utilizaram lodo de esgoto como adsorvente, no qual os resultados para ácidos carboxílicos foram iguais a 0,885 mEq g⁻¹ (LI); 0,913 mEq g⁻¹ (LP) e 0,987 mEq g⁻¹ (LF); para os ácidos lactônicos foram de 0,094 mEq g⁻¹ (LI); 0,102 mEq g⁻¹ (LP) e 0,058 mEq g⁻¹ (LF); e para ácidos fenólicos foram de 0,126 mEq g⁻¹ (LI), 0,311 mEq g⁻¹ (LP) e 0,299 mEq g⁻¹ (LF).

Além disso, ao observar os valores antes e após os tratamentos é possível constatar que houve decréscimo na quantificação dos grupos quando realizada a pirólise, seguido de acréscimo quando realizada a funcionalização com HNO₃. O mesmo foi reportado por Huang et al. (2009) que também verificaram maior predominância de grupos carboxílicos em amostra de carvão submetido a funcionalização com HNO₃. O que pode indicar que o tratamento térmico degrada alguns grupos funcionais e que a funcionalização soma grupos funcionais na amostra.

5.2.5 Obtenção de fotomicrografias por meio de MEV/EDS

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 2.000 a 4.000 vezes (Figura 15 (a) a (f)).

Figura 15 - Fotomicrografias obtidas por MEV antes da adsorção, para LI (a) 2000 x; (b) 4000 x; LP (c) 2000 x; (d) 4000 x; LF (e) 2000 x; (f) 4000 x.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Pode-se observar na Figura 15 que os adsorventes analisados tem a presença de cavidades e fendas, o que pode favorecer o processo de adsorção devido à superfície irregular, possibilitando que a molécula do corante fique retida nessas cavidades.

Ainda, os tratamentos aplicados podem favorecer na abertura desses poros. Outras pesquisas reportadas na literatura atribuíram a maior abertura dos poros como fator contribuinte no processo de adsorção como o estudo de Sonai et al. (2016) com lodo de efluente têxtil; Pereira et al. (2018), Maderova et al. (2016), Dave, Kaur e Khosla (2011), Rasool e Lee (2015), Wu et al. (2013), Gupta e Grag (2015) com lodo de esgoto, e Mendonza-Carrasco et al. (2016) com carvão ativado proveniente de garrafa PET.

Também foi realizada a análise de EDS, na qual foi possível identificar a presença de elementos químicos nas amostras do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado quimicamente (Tabela 10).

Tabela 10 - Análise elementar pelo espectro de raios-x por energia dispersiva (EDS) antes da adsorção.

Lodo	Elementos químicos (%)											
	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
LI	28,80	46,76	-	0,33	3,65	11,12	1,24	1,55	0,32	1,02	0,27	4,94
LP	46,20	31,05	0,30	0,39	2,22	3,10	0,86	3,99	0,38	1,50	0,20	7,40
LF	45,32	35,57	0,27	0,24	2,03	3,89	0,49	4,02	0,32	0,69	0,23	6,93

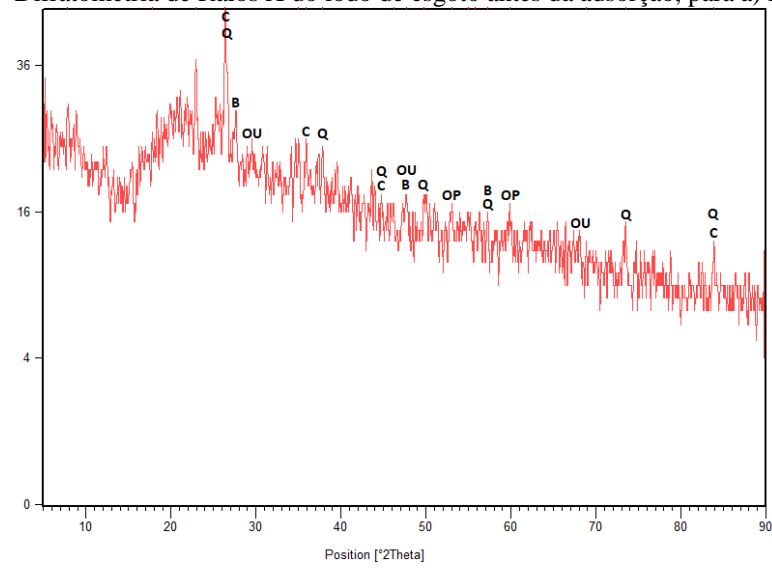
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Na Tabela 10 é possível verificar presença significativa de carbono e oxigênio para os três adsorventes, como também observado por Pereira et al. (2018), Maderova et al. (2016) e Wu et al. (2013) em carvões preparados a partir do lodo de esgoto. Ainda, foram observados outros elementos, com destaque para o de menor representatividade nos três adsorventes, o titânio.

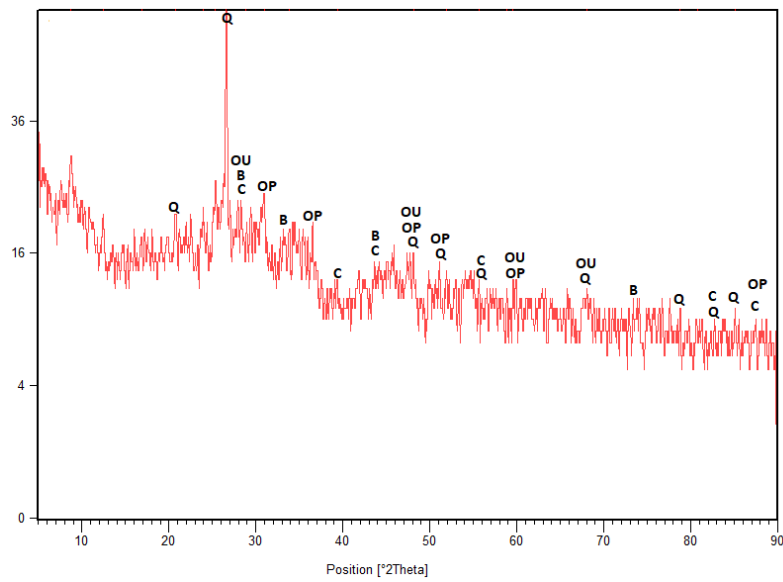
5.2.6 Determinação da estrutura molecular dos adsorventes por meio de Difractometria de raios x (DRX)

Os resultados da análise de DRX para as amostras do LI, LP e LF podem ser visualizados na Figura 16.

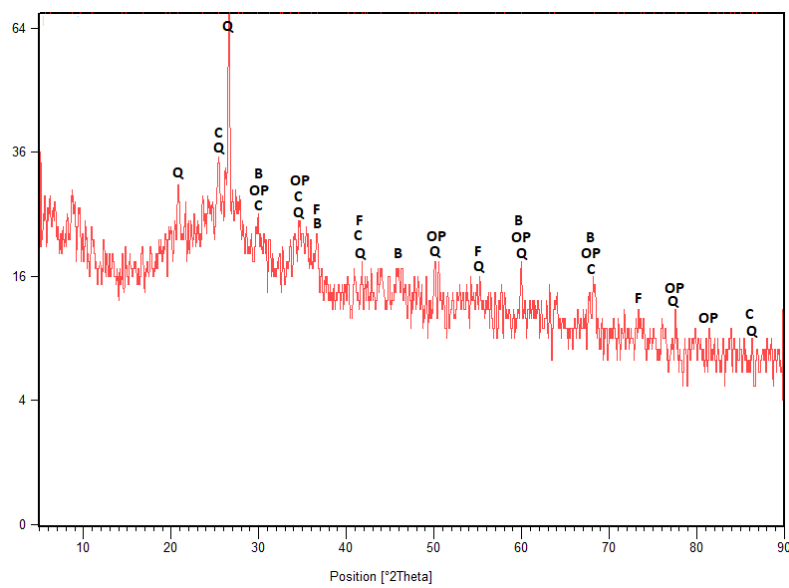
Figura 16 - Difratoimetria de Raios X do lodo de esgoto antes da adsorção, para a) LI; b) LP e c) LF.



(a)



(b)



(c)

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

A legenda, o código e as respectivas fórmulas químicas das fases cristalinas de cada mineral verificado na superfície dos adsorventes são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Fases identificadas no ensaio de DRX do LI, LP e LF.

Legenda	Código	Fórmula química	Mineral
Q	46-1045	SiO ₂	Quartzo
C	05-0586	CaCO ₃	Calcita
OP	06-0329	PrO	Óxido de Praseodímio
B	73-1667	Cu ₅ FeS ₄	Bornita
OU	75-0134	UO ₂	Óxido de Urânio
F	35-0816	CaF ₂	Fluorita

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Comparando os difratogramas de LI, LP e LF pode-se constatar presença de elementos em comum como a calcita, quartzo, bornita e o óxido de praseodímio. E apenas no LF é observada a presença de fluorita.

Ainda, é importante ressaltar que o difratograma do LF tem maior intensidade de ocorrência dos picos quando comparado ao LI e LP.

Ros et al. (2006) encontraram fases cristalinas mais abundantes quando comparado a esta pesquisa, isso pode ser devido ao lodo ter maior variedade de elementos ou ainda pela análise ter sido realizada em equipamentos diferentes.

Em comparação com a pesquisa de Pereira et al. (2018) os autores identificaram a presença de quartzo, dolomita ferrosa, moscovita, sulfato de alumínio e alumínio fosfatado.

Esses dados, assim como os demais das análises de caracterização, são importantes para o conhecimento das amostras de adsorventes utilizados, o que auxilia no entendimento dos mecanismos de adsorção presentes.

5.2.7 Determinação das variações da massa em relação à temperatura

Os resultados da análise termogravimétrica e térmica diferencial do lodo *in natura*, pirolisado e funcionalizado com HNO₃ são apresentados na Tabela 12.

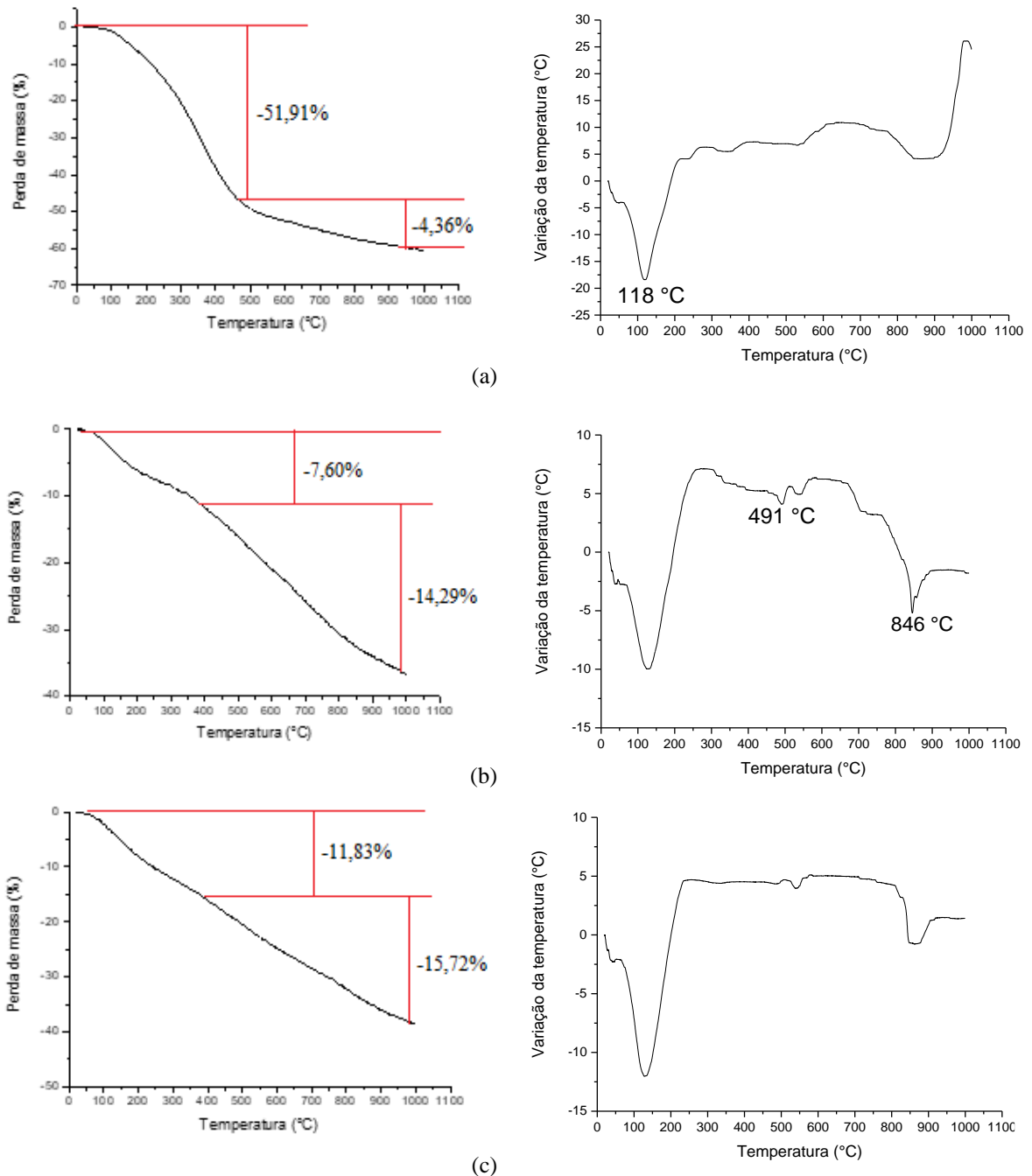
Tabela 12 - Resultados da análise termogravimétrica e térmica diferencial do LI, LP e LF, antes da adsorção.

Amostra	Temperatura (°C)	Pontos críticos (°C) – limites considerados	Perda de massa (%)	Acidente térmico significativo		
				Temperatura (°C)	Descrição	Intensidade
LI	357	49 – 575	51,91	118	Endotérmico	Média
	649	575 – 748	4,36			
Perda de massa total: 56,27%						
LP	123	41 – 266	7,60	491	Endotérmico	Pequena
	528	266 – 624	14,29			
Perda de massa total: 21,89%						
LF	134	39 – 295	11,83	-	-	-
	486	295 – 682	15,72			
Perda de massa total: 27,55%						

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Na Figura 17 são apresentados os gráficos referentes aos resultados da análise termogravimétrica e térmica diferencial para cada adsorvente estudado.

Figura 17 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial do lodo, antes da adsorção: a) LI; b) LP; c) LF.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Com a realização da análise termogravimétrica foi verificada perda de massa conforme o aumento da temperatura para os três adsorventes estudados. Nas amostras do LI a perda de massa foi de 51,91% entre 49 °C e 575 °C, seguida de 4,36% entre 575 °C e 748 °C, totalizando perda de massa de 56,27%.

Nas amostras do LP a perda de massa foi de 7,60% entre 41 °C e 266 °C, seguida de 14,29% entre 266 °C e 624 °C, totalizando perda de massa de 21,89%. Nas amostras do LF a

perda de massa foi de 11,83% entre 39 °C e 295 °C, seguida de 15,72% entre 295 °C e 682 °C, com perda de massa total de 27,55%.

Ao comparar os termogramas dos diferentes adsorventes, é verificado que o LI foi o que apresentou maior perda de massa, ao passo que LP e LF tem comportamento similar e a perda de massa deles é aproximadamente a metade quando comparada a do LI.

Wu et al. (2013) utilizaram em sua pesquisa como adsorvente uma mistura de lodo de esgoto com espiga de milho. Nessa condição, a perda de massa ocorreu em temperatura inferior a 150 °C, que os autores atribuíram a remoção de água. Outro pico de perda de massa ocorreu entre 350 e 550 °C que segundo os autores corresponde à desidroxilação da superfície dos grupos hidroxilas.

Conforme reportado por Silva et al. (2016) a perda de massa até 100 °C corresponde à perda de umidade do material na primeira região. Posteriormente, na faixa de 200 °C a 500 °C, a perda de massa corresponde à decomposição de fibras de celulose presentes no lodo de esgoto, correspondente a 46% da massa inicial. Os autores ainda associaram a perda de massa na faixa de 500 °C a 900 °C à emissão de CO₂ decorrente da decomposição do carbonato de cálcio.

Reis et al. (2016b) utilizaram lodo de esgoto como adsorvente e também este adsorvente misturado a polissiloxanos. Os autores obtiveram o pico de maior perda de massa a temperatura de 485 °C, e picos de perda de massa nas temperaturas 438, 495 e 558 °C para lodo de esgoto com polissiloxanos.

Ainda, Pereira et al. (2018) reportaram perda de massa total de 53,28% para LI, 24,14% para LP e 40,60% para LF. Os valores de LI e LP são similares quando comparados a essa pesquisa. O valor de LF resultou maior, no entanto, os valores de temperatura em que ocorrem as perdas de massa foram similares.

5.2.8 Determinação da densidade aparente e porosidade do adsorvente por meio de porosimetria de mercúrio

Com a realização da análise de porosimetria de mercúrio foram obtidos resultados do volume e da área do adsorvente por intrusão de mercúrio (Tabela 13).

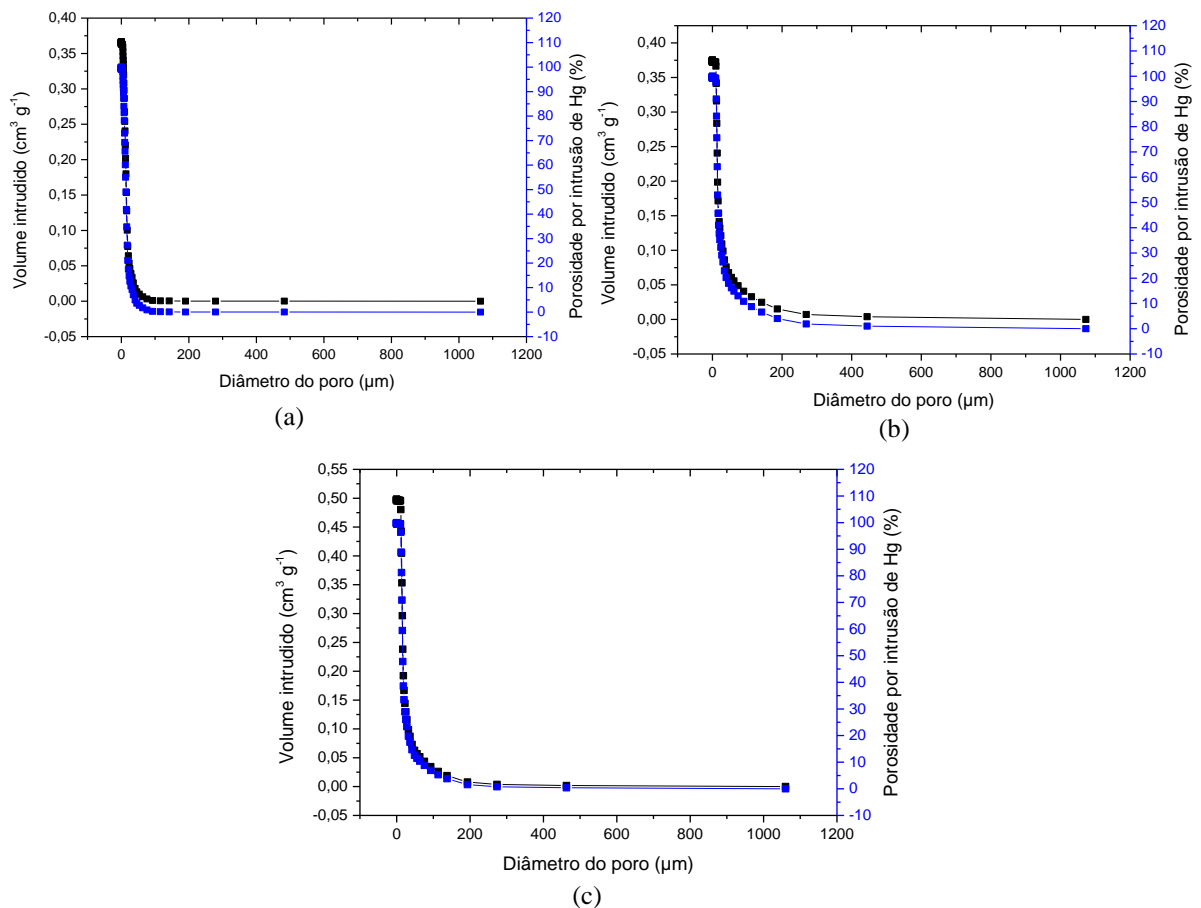
Tabela 13 - Análise de porosimetria de mercúrio, antes da adsorção, para LI, LP e LF.

Amostra	Volume (cm^3g^{-1})	Área (m^2g^{-1})
LI	0,3632	0,1227
LP	0,3722	0,0826
LF	0,4985	0,1079

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Na Figura 18 pode-se observar os gráficos para a análise de porosimetria de mercúrio.

Figura 18 - Representação gráfica da análise de porosimetria de mercúrio, antes da adsorção, para: a) LI; b) LP; LF.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Poucas pesquisas são realizadas a cerca dessa análise para caracterização de adsorventes, mas ela é amplamente utilizada na caracterização de materiais na construção civil.

Conforme reportado por Moura e Figueiredo (2002) para a maioria dos materiais o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido, é maior que 90°, e como o mercúrio não se mistura ao sólido, é necessário aplicar pressão para forçar o mercúrio a intrudir nos poros.

Observando os resultados obtidos, é possível notar que o volume dos adsorventes estudados é maior no LF quando comparados ao LI e LP, o que pode ser atribuído aos tratamentos térmico e químico realizados. Xu, Yang e Spinosa (2015) reportam que a temperatura da pirólise tem papel significativo na alteração das características dos adsorventes.

Na Figura 18, por exemplo, pode-se confirmar essa constatação, pois o LF é o que resultou em maior volume intrudido, logo, o que tem maior porosidade por intrusão de Hg, quando comparado ao LI e LP.

5.2.9 Determinação de metais

Na Tabela 14 são apresentados os resultados obtidos da concentração de metais antes e após a adsorção por Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Tabela 14 - Concentração de metais presentes nas amostras dos adsorventes (LI, LP e LF) por ICP-OES, antes e após a adsorção.

Metal	Concentração (mg kg ⁻¹) antes da adsorção			Concentração (mg kg ⁻¹) após a adsorção	
	LI	LP	LF	LP	LF
Alumínio	413	1715	1495	1625	1518
Bário	15,86	31,32	26,10	30,90	25,34
Cálcio	712	1390	561	1349	532
Cobalto	0,46	1,24	0,91	1,22	0,80
Cromo	5,22	9,33	9,21	9,13	9,32
Cobre	13,71	22,68	25,92	23,10	27,70
Ferro	2154	3486	3212	3432	3308
Potássio	61,62	171	116	151	124
Magnésio	158	368	133	350	123
Mangânes	9,60	18,19	9,78	17,92	9,12
Sódio	63,20	114	69,36	258	62,40
Níquel	6,37	11,55	9,61	11,13	9,33
Chumbo	1,70	2,59	2,94	2,65	3,10
Vanádio	1,35	3,06	2,82	2,90	2,92
Zinco	148	293	144	268	124

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Os metais encontrados são os mesmos para LI, LP e LF tanto antes da adsorção quanto após a adsorção (exceto para LI que não foi submetido ao processo de adsorção). O metal com maior concentração foi o ferro em todos os adsorventes, e o de menor concentração foi o cobalto em todos os adsorventes estudados.

Ao observar os resultados da análise é possível verificar que todos os metais encontrados tem suas concentrações dentro dos limites estabelecidos pela Resolução Conama 460/2013.

5.2.10 Análise textural por adsorção/dessorção de N₂

Na Tabela 15 são apresentados os resultados das caracterizações texturais para amostras do lodo pirolisado (LP) e lodo funcionalizado (LF) com HNO₃.

Tabela 15 - Resultados da análise textural das amostras de LP e LF.

Propriedade	Adsorventes	
	LP	LF
A_{BET} (m ² g ⁻¹)*	9,64	33,99
V_{Total} (cm ³ g ⁻¹)	0,0280	0,0610
$V\alpha_{TOTAL}$ (cm ³ g ⁻¹)*	0,0037	0,0135
D_p (nm)	12,84	8,14

Legenda: *Os valores correspondem à área específica(média); A_{BET} – Área específica BET; V_{TOTAL} – Volume total dos poros; $V\alpha_{TOTAL}$ – Volume total de microporos; D_p – Diâmetro médio dos poros (1 nm = 10 Å), Método BJH.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na Tabela 15 é possível observar que a área específica BET dos adsorventes LP e LF foi de 9,64 m² g⁻¹ e 33,99 m² g⁻¹, respectivamente. Com esse dado pode-se constatar a eficiência do tratamento térmico seguido de tratamento químico na obtenção de maior área específica quando comparado ao adsorvente tratado apenas termicamente.

Valores variados de área a partir da análise de BET têm sido reportados por autores para lodo de esgoto sanitário e de efluente têxtil pirolisados e funcionalizados, sendo alguns deles similares aos encontrados nessa pesquisa, como no estudo realizado por Sonai et al. (2016) que obtiveram área específica BET de 6,39 m² g⁻¹ em amostras de lodo têxtil *in natura* e de

$44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em amostras de lodo têxtil tratada quimicamente com H_2SO_4 ; Tan et al. (2014) que verificaram área BET de $67,69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em amostras de lodo de esgoto sanitário pirolisadas; e Pereira et al. (2018) obtiveram $4,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para LI; $35,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para LP e $80,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para LF; Silva et al. (2016) constataram $2,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para amostras de lodo sem ativação, e Dave et al. (2011) notaram $39,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em amostras de lodo de esgoto tratadas quimicamente com H_2SO_4 .

O diâmetro médio dos poros nas amostras do LP resultou em 12,84 nm e nas amostras do LF em 8,14 nm, e podem ser classificados como mesoporos por estarem na faixa de 2 a 50 nm.

Em amostras de lodo de lavanderia industrial pirolisadas, Silva et al. (2016) verificaram diâmetro de poros variável de 3,0 nm a 4,5 nm nas temperaturas de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e de 9 nm na temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores justificaram o maior diâmetro obtido na temperatura mais elevada devido à união entre os poros de diâmetros menores.

O volume total dos poros foi de $0,0280 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ nas amostras do LP e de $0,0610 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ nas amostras do LF; isso pode ser evidenciado pelo fato da realização do tratamento térmico + químico favorecer a abertura dos poros no material adsorvente, tendo-se que o aumento do volume total dos poros foi 2,18 vezes de LP para LF.

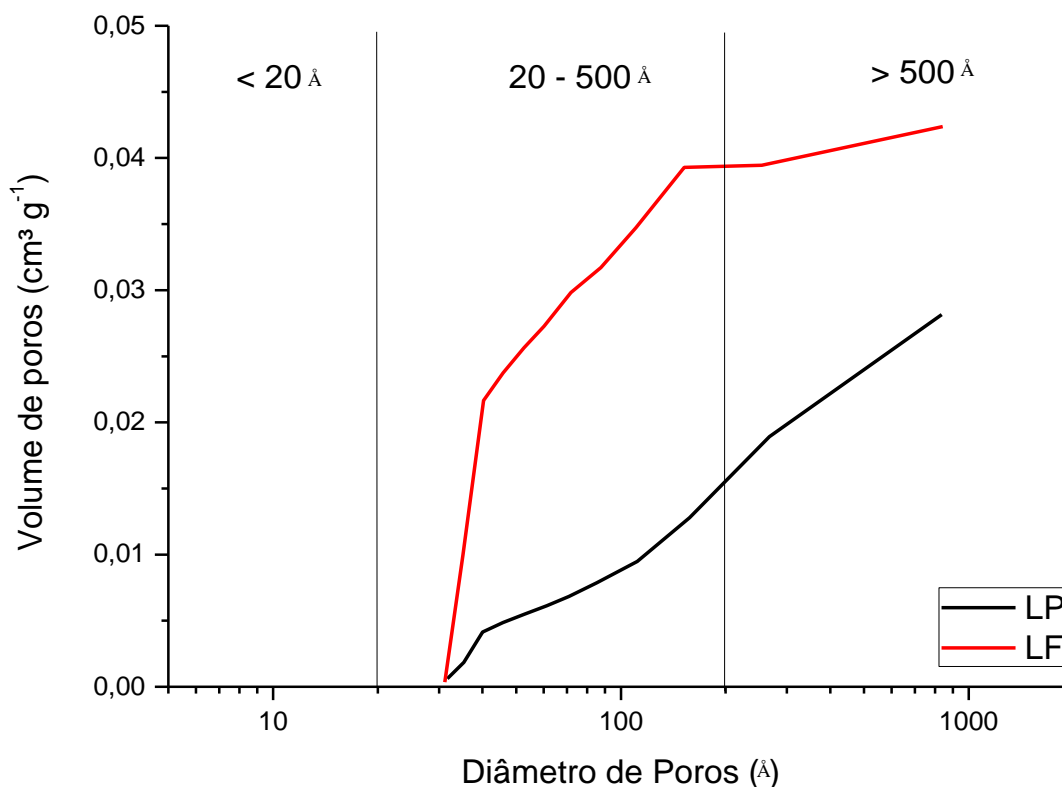
Pereira et al. (2018) obtiveram decréscimo do volume total de poros do LP para LF. O mesmo foi verificado por Silva et al. (2016) que observaram diminuição gradual do volume total de poros de $0,189 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a $0,095 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ com aumento da temperatura para $750 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Isto pode ter ocorrido devido a maior quantidade de material inorgânico no adsorvente e também pela ação da temperatura de calcinação que provoca a sinterização dos materiais (perda de porosidade).

Ainda, ao observar os dados da área específica BET e da molécula do RB 5, que possui largura de 1,705 nm e comprimento de 2,462 nm, é possível afirmar que os poros das amostras do LP e LF podem acomodar a molécula do adsorvato no processo de adsorção realizado.

Além disso, é importante destacar que o volume total de microporos que para LP foi de $0,0037 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e para LF de $0,0135 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Conforme reportado por Silva et al. (2016) o valor de microporos aumenta por meio da gaseificação do CO_2 , pois remove os átomos de carbono dentro das partículas, o que, além de aumentar o volume de microporos, também proporciona abertura de poros fechados; logo, isso pode ter ocorrido na presente pesquisa.

Na Figura 19 é possível observar a distribuição do volume e tamanho dos poros nos materiais adsorventes avaliados (LP e LF), conforme proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH) que é reportado por Gregg e Sing (1982).

Figura 19 -Variação do diâmetro dos poros das amostras de lodo LP e LF.



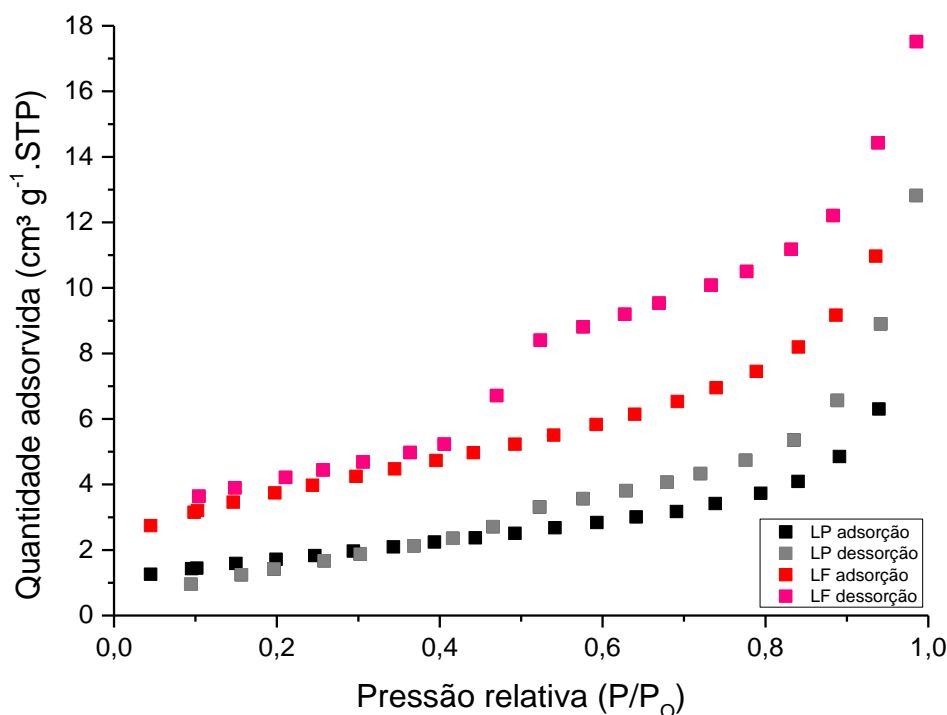
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Ao observar a Figura 19 constata-se que o volume de poros são distribuídos predominantemente na faixa de 20 Å a 500 Å e acima de 500 Å, corroborando os dados da Tabela 15, ou seja, característica mesoporosa dos adsorventes estudados. O mesmo foi reportado por Pereira et al. (2018) com volume de poros na faixa 20 Å a 500 Å e acima de 500 Å.

Wu et al. (2013) notaram predomínio de mesoporosidade em amostras de lodo de esgoto com poros com diâmetro médio de 4 nm. Assim como Silva et al. (2016) que também identificaram característica de mesoporosidade nas amostras de lodo pirolisadas (750, 800 e 850 °C) e funcionalizadas com CO₂ utilizadas como adsorvente, com diâmetro médio dos poros de 4,56 nm; 4,87 nm e 5,88 , respectivamente.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos adsorventes podem ser observadas na Figura 20.

Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos adsorventes LP e LF.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos adsorventes são classificadas segundo a IUPAC (Thommes et al., 2015) como tipo IV com histerese do tipo H3 (Figura 20). Segundo Jin et al. (2016) esse tipo de isoterma ocorre em adsorventes mesoporosos, o que mais uma vez corrobora com os resultados apresentados anteriormente. Além disso, esse tipo de isoterma não apresenta restrição quanto à ocorrência em monocamada ou multicamadas.

De acordo com Silva et al. (2016) a histerese do tipo H3 indica presença de agregados não rígidos nos mesoporos, associando à condensação capilar.

Conforme Sing et al. (1985) e Thommes et al. (2015) o ponto B da isoterma indica que a superfície da monocamada está em processo de saturação, e a adsorção em multicamada está prestes a iniciar.

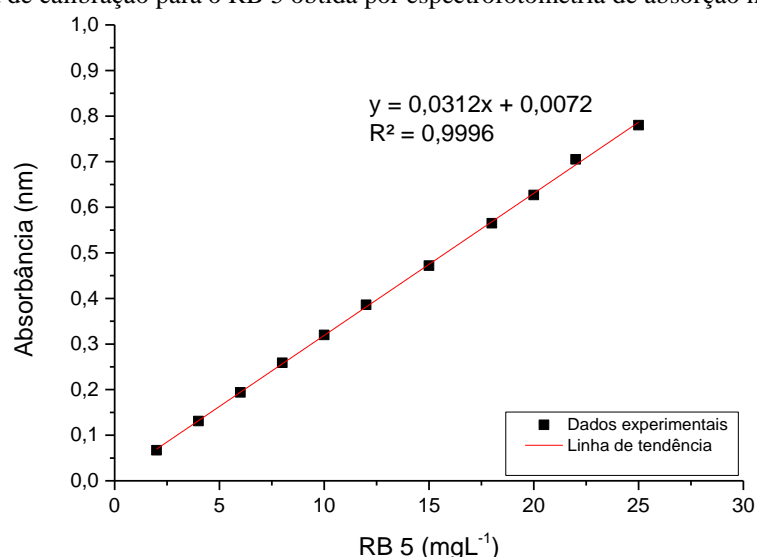
O tipo de isoterma encontrada nesta pesquisa foi a mesma reportada por Pereira et al. (2018) com amostras de carvão de lodo de esgoto tratadas termicamente e quimicamente com HNO₃.

5.3 MÉTODOS ANALÍTICOS REALIZADOS PARA O RB 5

Soluções aquosas contendo 25 mg L^{-1} do RB 5 (adsorvato) foram preparadas em diferentes valores de pH, conforme pré-estabelecido no planejamento experimental (2; 4; 7; 10 e 12). Posteriormente, foram realizadas varreduras do comprimento de onda nestas amostras, e os valores de comprimento de onda resultaram em 597 nm.

Assim, o comprimento de onda adotado foi o mesmo durante o decorrer da pesquisa, independentemente do pH da solução. Na Figura 21 é apresentada a curva de calibração do adsorvato, equação linear e valor do coeficiente de determinação (R^2) em solução aquosa com pH 7.

Figura 21 - Curva de calibração para o RB 5 obtida por espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

Além da curva de calibração, foram determinados os limites de detecção (LOD), quantificação (LOQ) e a sensibilidade do método aplicado para validação da metodologia analítica, conforme apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros para validação da metodologia analítica.

pH	Limite de detecção (mg L^{-1})	Sensibilidade do método (L mg^{-1})	Limite de quantificação (mg L^{-1})	R^2	Desvio padrão
7	0,339	0,032	1,028	0,9996	0,00326

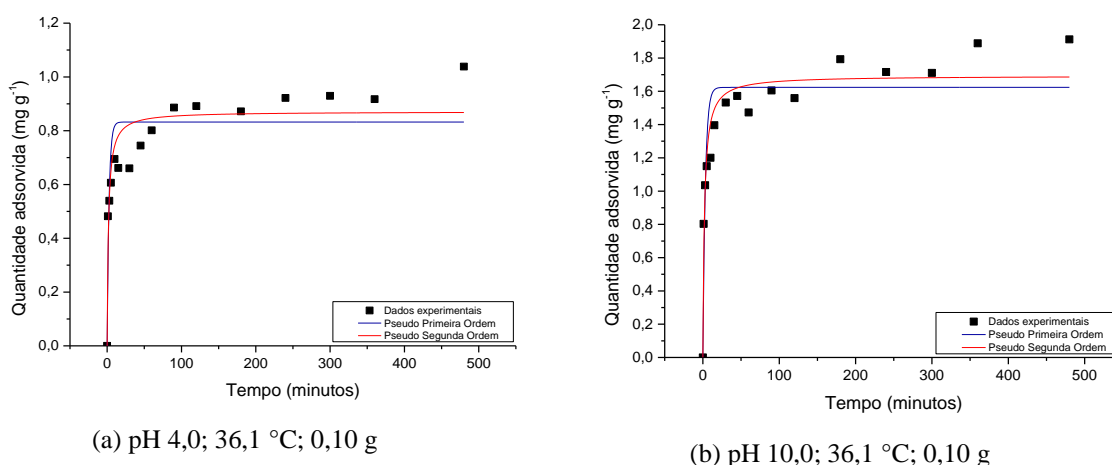
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2018).

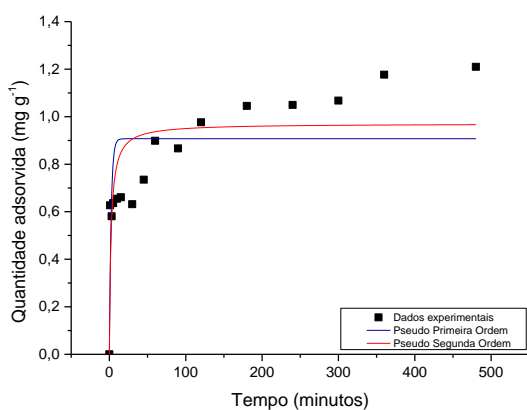
O limite de detecção resultou em $0,339 \text{ mg L}^{-1}$, que corresponde a menor concentração do corante RB 5 em uma amostra que pode ser detectada confiavelmente. O limite de quantificação resultou em $1,028 \text{ mg L}^{-1}$, que corresponde a menor concentração do corante RB 5 em uma amostra que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão.

5.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO - CINÉTICA DE ADSORÇÃO

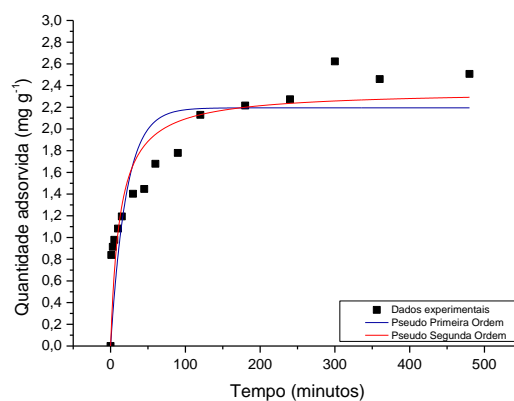
A partir dos ensaios realizados, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais, conforme apresentado na Figura 22. Vale ressaltar que foi realizado o teste com o papel filtro qualitativo faixa azul (gramatura de 80 g m^{-2}) para verificar se ele saturava e interferia na leitura da concentração de RB 5, mas não foi observada interferência. Da mesma forma também foi realizado o “branco” (erlenmeyer apenas com a solução de RB 5) para verificar se o corante era adsorvido na vidraria, mas não foi observada nenhuma interferência.

Figura 22 - Cinética de adsorção do corante RB 5 para LP.

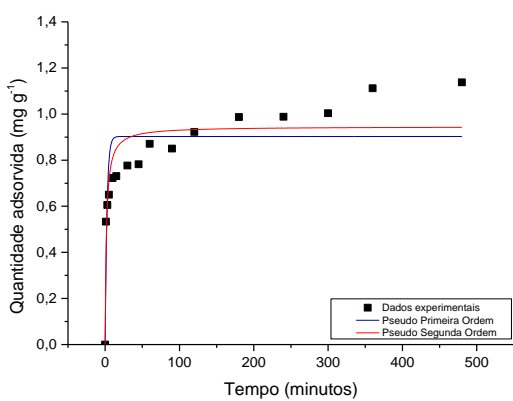




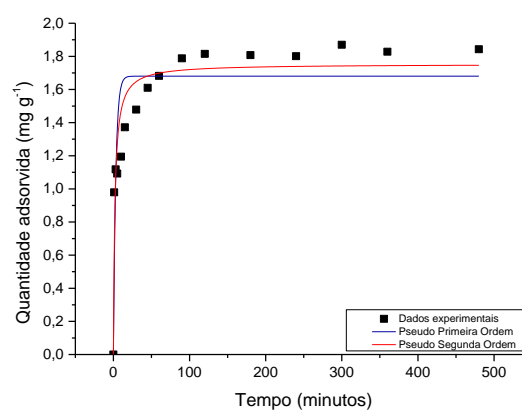
(c) pH 4,0; 53,9 °C; 0,10 g



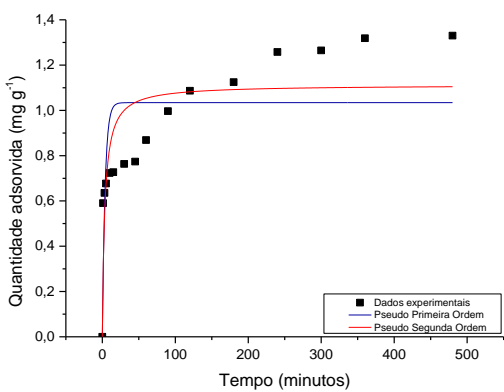
(d) pH 10,0; 53,9 °C; 0,10 g



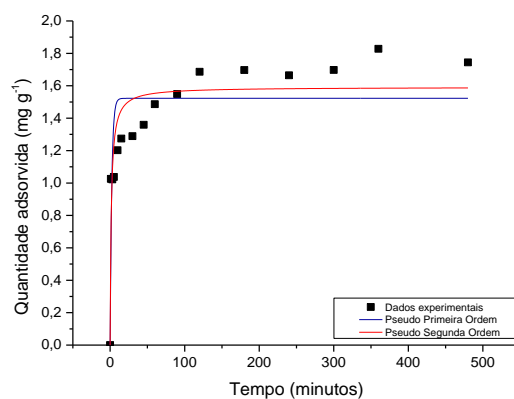
(e) pH 4,0; 36,1 °C; 0,20 g



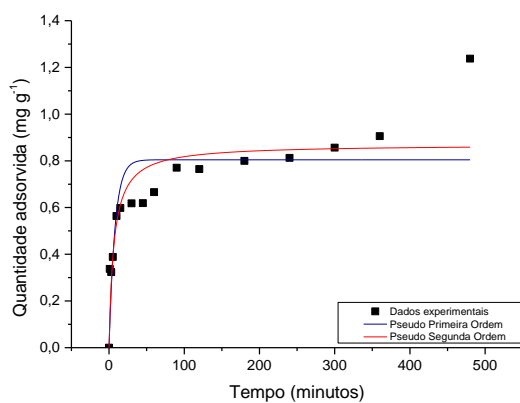
(f) pH 10,0; 36,1 °C; 0,20 g



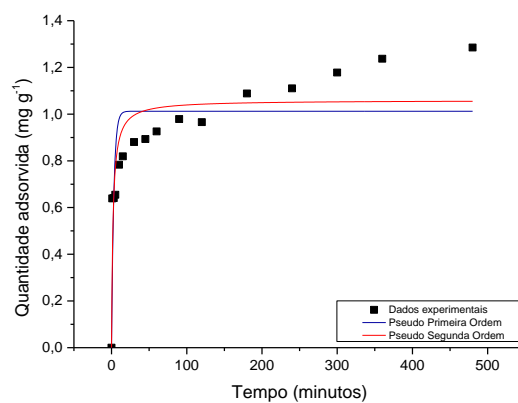
(g) pH 4,0; 53,9 °C; 0,20 g



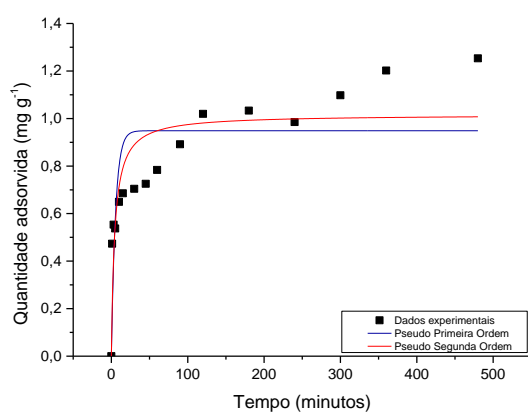
(h) pH 10,0; 53,9 °C; 0,20 g



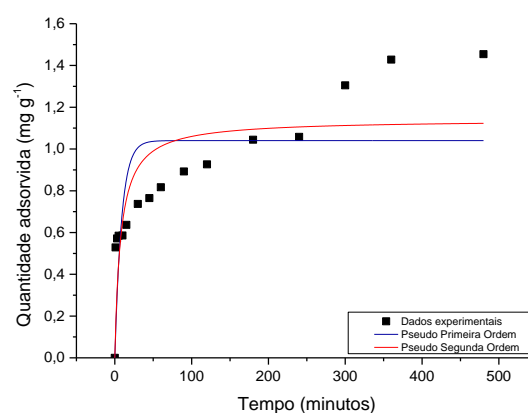
(i) pH 7,0; 45,0 °C; 0,07 g



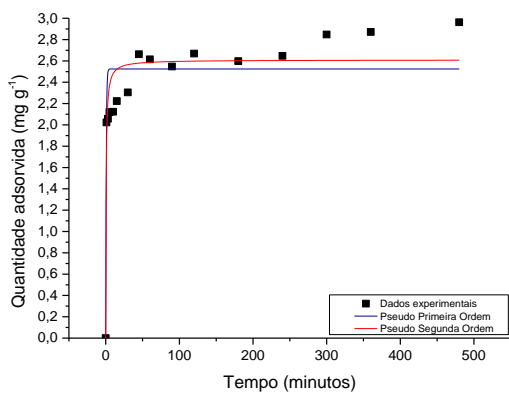
(j) pH 7,0; 45,0 °C; 0,23 g



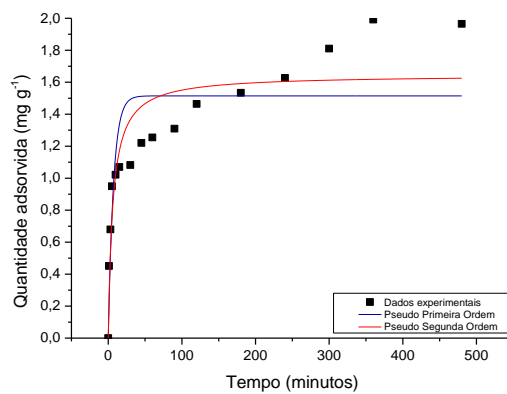
(k) pH 7,0; 30,0 °C; 0,15 g



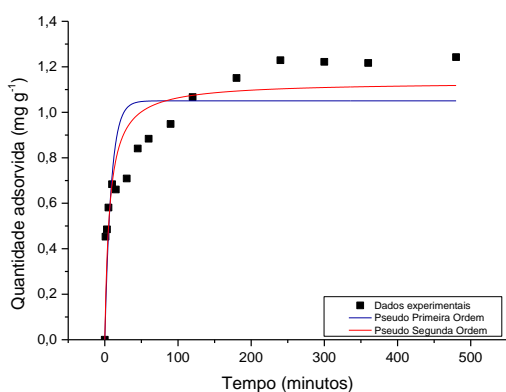
(l) pH 7,0; 60,0 °C; 0,15 g



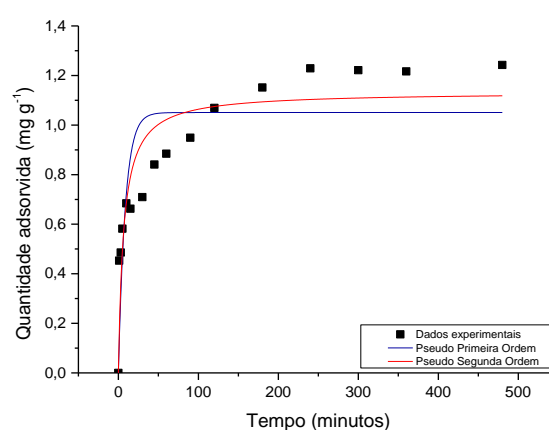
(m) pH 2,0; 45,0 °C; 0,15 g



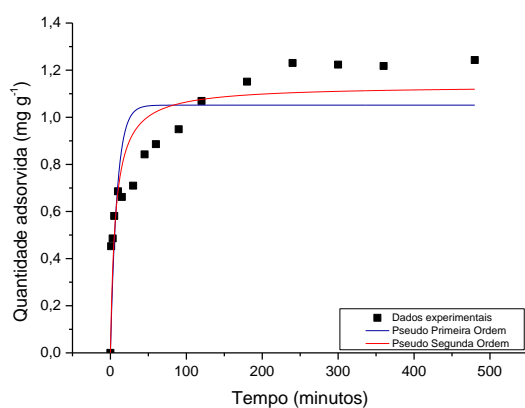
(n) pH 12,0; 45,0 °C; 0,15 g



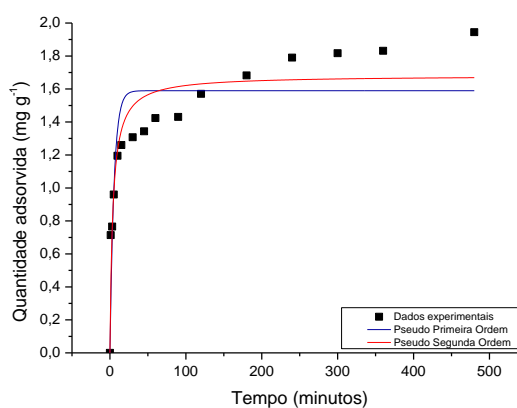
(o) pH 7,0; 45,0 °C; 0,15 g



(p) pH 7,0; 45,0 °C; 0,15 g



(q) pH 7,0; 45,0 °C; 0,15 g



(r)* pH 11,7; 42,6 °C; 0,21 g

Legenda: *Condição ótima obtida pela desejabilidade, conforme será apresentado na Seção 5.4.2.

Nota: Não foi possível observar a barra do erro experimental, pois ele é inferior a 0,0610.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Os valores do desvio padrão não ficaram visíveis na representação gráfica; dessa forma eles estão representados em forma de tabela (Tabela 37) no Apêndice A (os ensaios estão identificados conforme a Figura 22 acima). Na Tabela 17 podem ser observados os coeficientes de determinação e os parâmetros dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para amostras do LP.

Tabela 17 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do RB 5 em LP.

Ensaio LP	pH	Temp. (°C)	Massa de lodo (g)	Pseudo-Primeira Ordem				
				$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	X ² (mg g ⁻¹) ²	Δq_e (%)
1	4,0	36,1	0,10	0,832 (0,036)	0,395 (0,118)	0,76	0,015	1,91
2	10,0	36,1	0,10	1,624 (0,059)	0,313 (0,074)	0,83	0,040	2,41
3	4,0	53,9	0,10	0,907 (0,059)	0,438 (0,204)	0,54	0,042	1,64
4	10,0	53,9	0,10	2,193 (0,148)	0,048 (0,015)	0,71	0,160	7,71
5	4,0	36,1	0,20	0,903 (0,042)	0,413 (0,133)	0,73	0,020	1,83
6	10,0	36,1	0,20	1,681 (0,070)	0,325 (0,089)	0,77	0,056	2,22
7	10,0	53,9	0,20	1,034 (0,069)	0,265 (0,109)	0,58	0,052	2,59
8	10,0	53,9	0,20	1,523 (0,070)	0,465 (0,155)	0,71	0,059	1,59
9	7,0	45,0	0,07	0,805 (0,051)	0,127 (0,043)	0,69	0,025	4,72
10	7,0	45,0	0,23	1,012 (0,052)	0,339 (0,115)	0,68	0,031	1,87
11	7,0	30,0	0,15	0,949 (0,060)	0,183 (0,066)	0,64	0,037	3,48
12	7,0	60,0	0,15	1,040 (0,084)	0,114 (0,048)	0,52	0,068	4,54
13	2,0	45,0	0,15	2,524 (0,077)	1,481 (0,509)	0,83	0,082	0,42
14	12,0	45,0	0,15	1,515 (0,089)	0,141 (0,045)	0,73	0,079	4,53
15	7,0	45,0	0,15	1,050 (0,062)	0,116 (0,036)	0,71	0,037	4,75
16	7,0	45,0	0,15	1,051 (0,062)	0,117 (0,036)	0,71	0,037	4,80
17	7,0	45,0	0,15	1,051 (0,062)	0,117 (0,036)	0,71	0,037	4,78
18*	11,7	42,6	0,21	1,590 (0,072)	0,189 (0,049)	0,79	0,054	2,03

Ensaio LP	pH	Temp. (°C)	Massa de lodo (g)	Pseudo-Segunda Ordem				
				$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	X ² (mg g ⁻¹) ²	Δq_e (%)
1	4,0	36,1	0,10	0,871 (0,031)	0,663 (0,212)	0,86	0,009	3,25
2	10,0	36,1	0,10	1,693 (0,047)	0,292 (0,069)	0,92	0,019	3,65
3	4,0	53,9	0,10	0,971 (0,058)	0,474 (0,240)	0,68	0,029	3,54
4	10,0	53,9	0,10	2,351 (0,142)	0,034 (0,012)	0,83	0,096	8,19
5	4,0	36,1	0,20	0,946 (0,037)	0,623 (0,218)	0,84	0,012	3,20
6	10,0	36,1	0,20	1,753 (0,055)	0,296 (0,080)	0,89	0,027	3,45
7	10,0	53,9	0,20	1,112 (0,067)	0,268 (0,123)	0,72	0,035	4,80
8	10,0	53,9	0,20	1,592 (0,060)	0,428 (0,151)	0,84	0,034	2,87
9	7,0	45,0	0,07	0,870 (0,053)	0,180 (0,074)	0,78	0,018	7,26
10	7,0	45,0	0,23	1,060 (0,046)	0,489 (0,186)	0,80	0,019	0,69
11	7,0	30,0	0,15	1,016 (0,057)	0,230 (0,094)	0,77	0,024	5,61
12	7,0	60,0	0,15	1,141 (0,089)	0,115 (0,059)	0,66	0,047	7,58
13	2,0	45,0	0,15	2,609 (0,070)	0,732 (0,269)	0,89	0,053	1,34
14	12,0	45,0	0,15	1,646 (0,086)	0,099 (0,035)	0,83	0,048	7,23
15	7,0	45,0	0,15	1,133 (0,057)	0,135 (0,046)	0,83	0,021	7,56
16	7,0	45,0	0,15	1,133 (0,057)	0,135 (0,046)	0,83	0,021	7,34
17	7,0	45,0	0,15	1,134 (0,057)	0,135 (0,046)	0,83	0,021	7,42
18*	11,7	42,6	0,21	1,682 (0,063)	0,160 (0,045)	0,88	0,031	5,32

Legenda: *Condição ótima encontrada pela desejabilidade, conforme será apresentado na Seção 5.4.2; X²: qui-quadrado; Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras; Δq_e : desvio padrão normalizado (entre $q_{\text{máx}}$ experimental e $q_{\text{máx}}$ calculado) de acordo com Silva et al. (2016).

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Com os ensaios cinéticos realizados pode-se constatar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou para todos os ensaios do planejamento experimental em que a remoção do RB 5 foi analisada.

Os melhores resultados foram observados no ajuste dos modelos aos dados experimentais na Figura 22 (a) e nos valores dos coeficientes R² (maiores) e X² (menores),

quando comparados aos valores obtidos no ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Na Figura 22 é possível constatar que a adsorção ocorreu mais rapidamente nos 100 minutos iniciais, e em seguida a quantidade adsorvida aumentou gradativamente até atingir o ponto de equilíbrio em 360 minutos.

Pereira et al. (2018) obtiveram resultados similares a essa pesquisa. Os autores verificaram a adsorção do corante *Reactive Red 120* (25 mg L^{-1}) com lodo de esgoto tratado termicamente, e obtiveram o melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, com tempo de equilíbrio de 300 min, para pH 4,7 e temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Contudo, alguns autores obtiveram resultados distintos de tempo de equilíbrio como Li et al. (2019) que verificaram tempo de equilíbrio de 120 minutos na adsorção do RB 5 (150 mg L^{-1}) em dolomita tratada termicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ em pH 1 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$; da mesma forma Dave et al. (2011) também verificaram o tempo de equilíbrio de 120 min, na adsorção do corante Vermelho 12 básico (250 mg L^{-1}) em amostras de lodo de esgoto, em pH 6,0 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O fato de ter sido verificada adsorção mais acelerada nos primeiros 100 minutos deve-se aos sítios de adsorção ainda estarem livres, caracterizando a primeira fase do processo de adsorção. Em seguida foi notado ter ocorrido decréscimo na velocidade de adsorção com formação de multicamadas, correspondendo a segunda fase. A terceira fase ocorreu quando o processo de adsorção entrou em equilíbrio, que pode ser evidenciado pela saturação do adsorvente. Essas fases foram descritas por Choi, Kim e Kim (2008).

Na Tabela 17 é possível notar que o melhor ajuste dos dados experimentais ocorreu para o ensaio 2 do planejamento experimental (pH 10, temperatura de $36,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e massa de lodo de 0,10 g) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, corroborado pelo coeficiente de determinação (R^2) de 0,92 e pode caracterizar processo quimiossortivo.

Nematollahzadeh, Shojaei e Karimi (2015) ajustaram os dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (R^2 igual a 0,98) na adsorção do RB 5 (1000 mg L^{-1}) por meio de adsorvente composto de poliacrilamida (polímero que funciona como hidrogel), tendo sido o ensaio realizado em pH 2,8 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$; o tempo de equilíbrio ocorreu em 60 min.

Chen et al. (2019) obtiveram melhor ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais da adsorção dos corantes *direct red 4BS*, *acid orange II*, *reactive blue 19*, *methylene blue* em lodo de esgoto combinado com casca de arroz. A

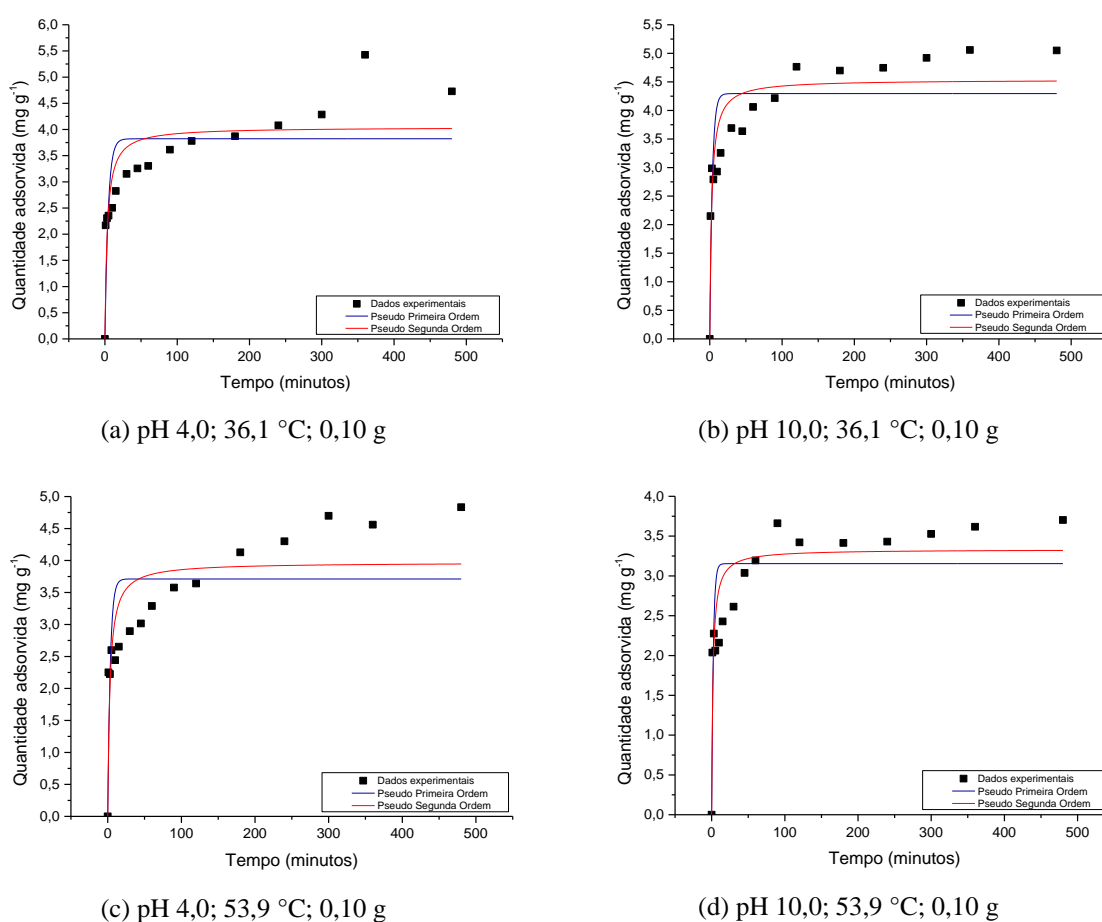
concentração utilizada pelos autores nos ensaios foi de 200 mg L^{-1} e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para todos os corantes.

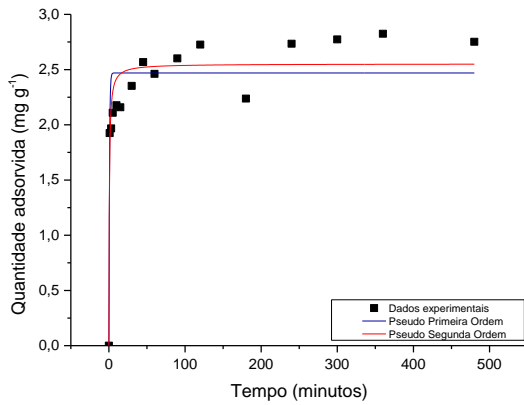
Pela análise dos dados referente ao qui-quadrado (X^2), considerando apenas este parâmetro avaliado individualmente, é possível confirmar que não existem diferenças significativas na cinética de adsorção do LP em relação as variações realizadas. O mesmo foi reportado por Pereira et al. (2018) que indicam esta ocorrência devido ao fato de que uma variável está distribuída independentemente de outra variável.

Por fim, foram observados valores para Δq_e similares aos reportados por Silva et al. (2016) e Pereira et al. (2018). Esses valores representam o desvio entre o valor experimental e o valor calculado para a quantidade máxima de adsorção no ensaio.

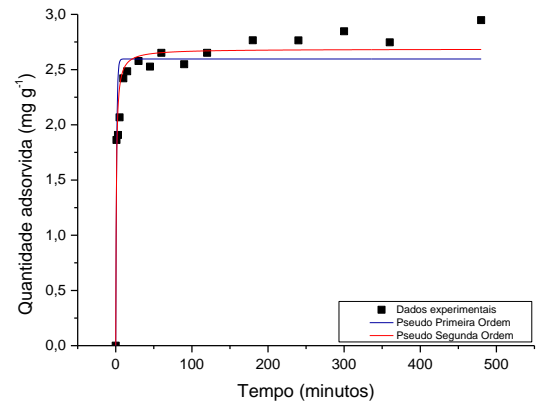
Na Figura 23 pode ser observado o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da adsorção com amostras do LF. Os valores do desvio padrão são representados em forma de tabela (Tabela 38) no Apêndice A (os ensaios estão identificados conforme a Figura 23 abaixo).

Figura 23 - Cinética de adsorção do corante RB 5 para LF.

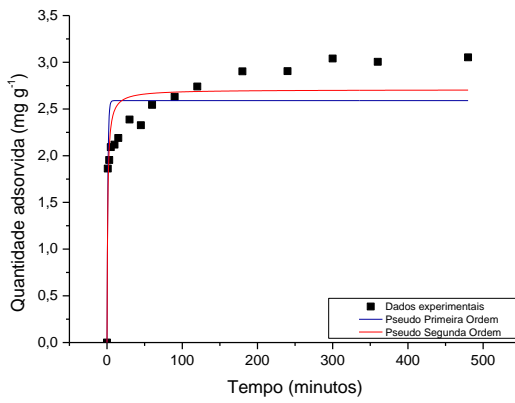




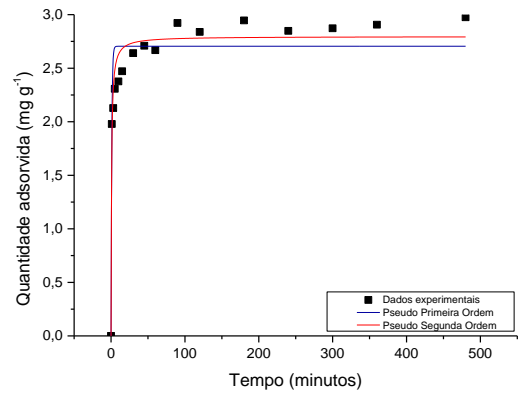
(e) pH 4,0; 36,1 °C; 0,20 g



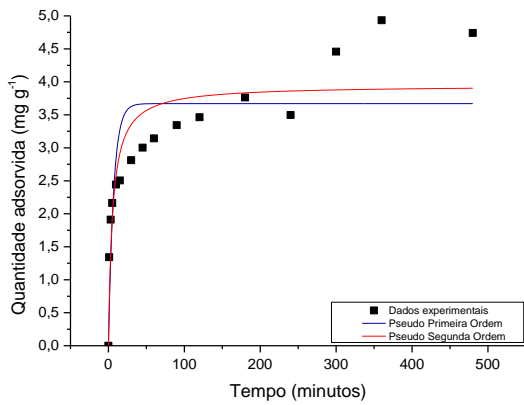
(f) pH 10,0; 36,1 °C; 0,20 g



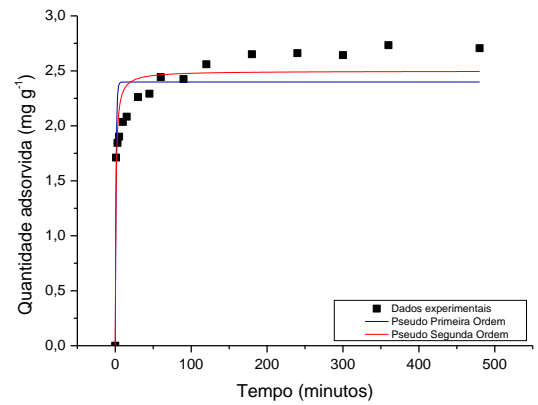
(g) pH 4,0; 53,9 °C; 0,20 g



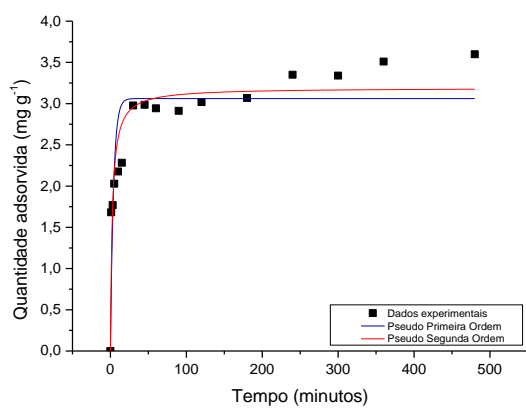
(h) pH 10,0; 53,9 °C; 0,20 g



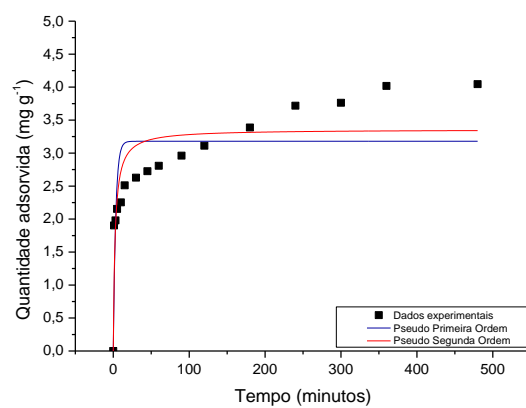
(i) pH 7,0; 45,0 °C; 0,07 g



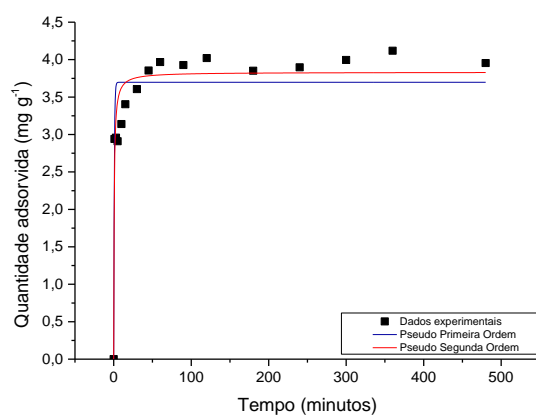
(j) pH 7,0; 45,0 °C; 0,23 g



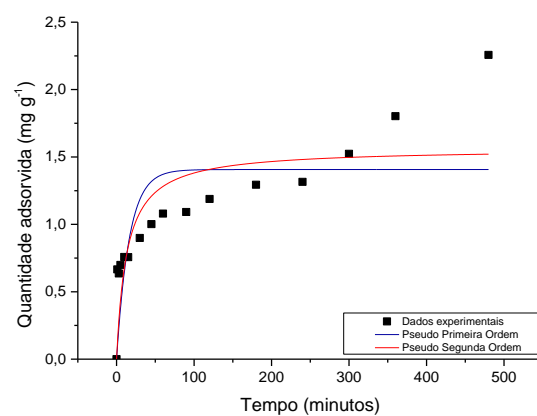
(k) pH 7,0; 30,0 °C; 0,15 g



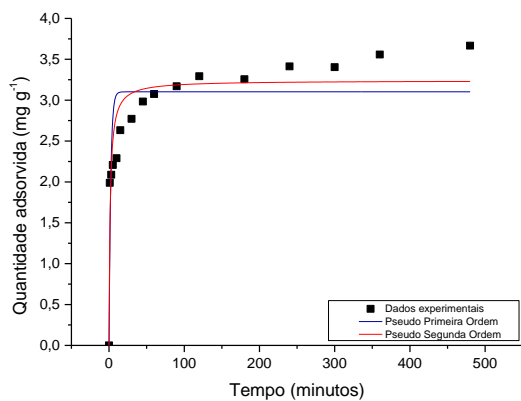
(l) pH 7,0; 60,0 °C; 0,15 g



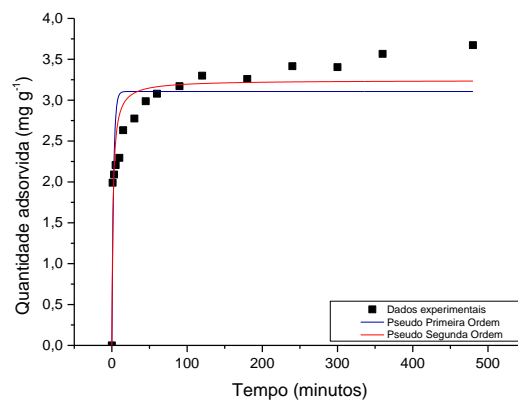
(m) pH 2,0; 45,0 °C; 0,15 g



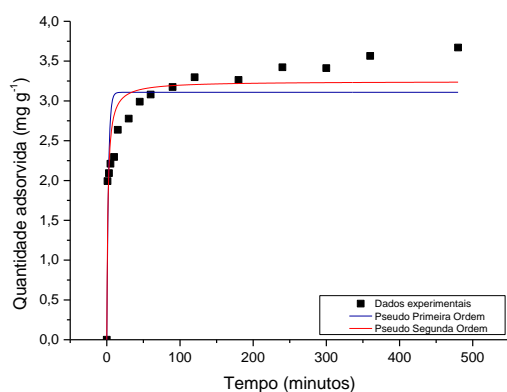
(n) pH 12,0; 45,0 °C; 0,15 g



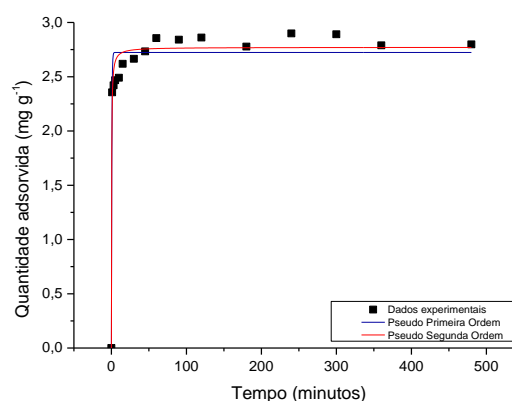
(o) pH 7,0; 45,0 °C; 0,15 g



(p) pH 7,0; 45,0 °C; 0,15 g



(q) pH 7,0; 45,0 °C; 0,15 g



(r)* pH 3,3; 51,3 °C; 0,21 g

Legenda: *Condição ótima encontrada pela desejabilidade, esse assunto será apresentado na Seção 5.4.2.

Nota: Não foi possível observar a barra do erro experimental, pois ele é inferior a 0,5618

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na Tabela 18 podem ser observados os coeficientes de determinação e os parâmetros dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para LF.

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de RB 5 em LF.

Ensaio LF	pH	Temp. (°C)	Massa de lodo (g)	Pseudo-Primeira Ordem				
				$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	X ² (mg g ⁻¹) ²	Δqe (%)
1	4,0	36,1	0,10	3,822 (0,239)	0,222 (0,082)	0,61	0,610	2,94
2	10,0	36,1	0,10	4,293 (0,209)	0,293 (0,090)	0,73	0,490	2,47
3	4,0	53,9	0,10	3,712 (0,237)	0,290 (0,117)	0,58	0,627	2,39
4	10,0	53,9	0,10	3,154 (0,159)	0,453 (0,165)	0,67	0,304	1,63
5	4,0	36,1	0,20	2,470 (0,075)	1,339 (0,431)	0,83	0,076	0,50
6	10,0	36,1	0,20	2,596 (0,072)	0,897 (0,227)	0,87	0,067	0,83
7	10,0	53,9	0,20	2,589 (0,100)	0,955 (0,345)	0,76	0,132	0,77
8	10,0	53,9	0,20	2,705 (0,068)	1,086 (0,267)	0,88	0,062	0,67
9	7,0	45,0	0,07	3,670 (0,220)	0,148 (0,048)	0,70	0,485	4,23
10	7,0	45,0	0,23	2,398 (0,079)	0,951 (0,293)	0,82	0,082	0,78
11	7,0	30,0	0,15	3,062 (0,132)	0,251 (0,066)	0,78	0,190	2,75
12	7,0	60,0	0,15	3,179 (0,179)	0,315 (0,114)	0,65	0,364	2,26
13	2,0	45,0	0,15	3,698 (0,106)	1,244 (0,451)	0,85	0,155	0,45
14	12,0	45,0	0,15	1,401 (0,132)	0,061 (0,028)	0,50	0,139	6,37
15	7,0	45,0	0,15	3,102 (0,130)	0,446 (0,134)	0,75	0,203	1,67
16	7,0	45,0	0,15	3,106 (0,131)	0,445 (0,131)	0,75	0,204	1,73
17	7,0	45,0	0,15	3,108 (0,131)	0,447 (0,134)	0,75	0,203	1,54
18*	11,7	42,6	0,21	2,724 (0,042)	1,954 (0,419)	0,95	0,024	0,07
Ensaio LF	pH	Temp. (°C)	Massa lodo (g)	Pseudo-Segunda Ordem				
				$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	X ² (mg g ⁻¹) ²	Δqe (%)
1	4,0	36,1	0,10	4,044 (0,226)	0,078 (0,034)	0,74	0,407	4,66
2	10,0	36,1	0,10	4,538 (0,178)	0,088 (0,028)	0,85	0,267	4,13
3	4,0	53,9	0,10	3,970 (0,226)	0,086 (0,039)	0,73	0,414	4,42
4	10,0	53,9	0,10	3,333 (0,138)	0,169 (0,063)	0,81	0,174	3,24

5	4,0	36,1	0,20	2,552 (0,066)	0,708 (0,246)	0,90	0,048	1,41
6	10,0	36,1	0,20	2,686 (0,052)	0,497 (0,113)	0,94	0,028	1,78
7	10,0	53,9	0,20	2,707 (0,088)	0,414 (0,149)	0,86	0,856	2,02
8	10,0	53,9	0,20	2,796 (0,050)	0,556 (0,124)	0,95	0,027	2,59
9	7,0	45,0	0,07	3,947 (0,213)	0,048 (0,018)	0,81	0,308	6,57
10	7,0	45,0	0,23	2,498 (0,064)	0,480 (0,139)	0,90	0,042	1,93
11	7,0	30,0	0,15	3,190 (0,107)	0,131 (0,037)	0,88	0,099	3,98
12	7,0	60,0	0,15	3,358 (0,165)	0,127 (0,052)	0,77	0,234	3,89
13	2,0	45,0	0,15	3,832 (0,088)	0,457 (0,138)	0,92	0,084	1,44
14	12,0	45,0	0,15	1,562 (0,149)	0,049 (0,028)	0,63	0,103	8,17
15	7,0	45,0	0,15	3,239 (0,105)	0,206 (0,062)	0,87	0,104	2,92
16	7,0	45,0	0,15	3,244 (0,105)	0,205 (0,062)	0,87	0,104	2,87
17	7,0	45,0	0,15	3,246 (0,105)	0,205 (0,062)	0,87	0,104	2,91
18*	3,3	51,3	0,21	2,771 (0,034)	1,415 (0,364)	0,97	0,013	0,97

Legenda: *Condição ótima verificada pela desejabilidade, conforme será apresentado na Seção 5.4.2; X^2 : qui-quadrado; Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras; Δq : desvio padrão normalizado (entre $q_{\text{máx}}$ experimental e $q_{\text{máx}}$ calculado) de acordo com Silva et al. (2016).

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Para os ensaios cinéticos realizados com o LF pode-se constatar que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, independentemente do pH da solução, conforme verificado na Figura 23 e na Tabela 18. Este comportamento indica ocorrência de processo quimiossortivo, que está diretamente atrelado à velocidade da reação.

No ensaio 18 com solução aquosa em pH 3,3, temperatura de 51,3 °C e massa de lodo de 0,21 g, que representa a condição ótima (a ser tratada no tópico de análise estatística), foi verificado o melhor ajuste dos dados experimentais tanto ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, quanto ao de pseudo-segunda ordem.

Maior velocidade de reação foi obtida no ensaio da condição ótima no ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com k_1 igual a 1,954 (0,419) min^{-1} . Por outro lado, a menor velocidade de reação, k_2 encontrada foi igual a 0,078 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ que ocorreu para o ensaio 1 em pH 4,0, temperatura 36,1 °C e massa de lodo 0,10 g.

Na maior parte dos gráficos dos ajustes cinéticos foi observada rápida adsorção nos estágios iniciais dos ensaios (aproximadamente 100 min), e equilíbrio no tempo de 240 minutos com as amostras do LF. Este tempo foi inferior ao verificado nos ensaios do LP discutidos anteriormente, no qual o tempo de equilíbrio foi de 360 minutos.

Dessa forma, pode-se afirmar que o tratamento térmico (ativação física) seguido de tratamento químico (ativação química) contribuiu para o aumento da velocidade de remoção do RB 5.

Maderova et al. (2016) obtiveram tempo de equilíbrio de 60 minutos na adsorção dos corantes azul ácido 22, marrom básico 1, azul básico 12 e vermelho básico 2 em amostras de

lodo de esgoto magneticamente modificadas. Estes autores observaram o melhor ajuste cinético para a equação de pseudo-segunda ordem (R^2 igual a 0,99) nos ensaios realizados. As condições do ensaio foram realizados com concentração de corante de 55 mg L^{-1} , com temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ding et al. (2019) verificaram melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção do corante azul de metileno ($20\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$) ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (R^2 igual a 0,99) em amostras de lodo de esgoto aeróbio de reator operado em batelada e lodo de esgoto de uma ETE. Ambos os lodos foram submetidos à ativação térmica e química com ZnCl_2 . Os ensaios foram realizados em pH 6, e o tempo de equilíbrio da adsorção foi de 180 min.

Sari et al. (2017) obtiveram melhor ajuste da adsorção pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem (R^2 igual a 0,99) para azul de metileno (100 mg L^{-1}) com adsorvente proveniente de lodo da produção de bioetanol (licor negro), rico em lignina. Este lodo foi submetido à pirólise antes dos ensaios de adsorção.

Kyzas, Lazaridis e Mitropoulos (2012) utilizaram resíduos de café (proveniente de cafeteria) como adsorvente na remoção dos corantes (100 mg L^{-1}) azul remazol (pH 2) e azul básico 3G (pH 10). Os autores notaram melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (R^2 igual 0,95 para azul remazol e 0,98 para azul básico 3G), comparado aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-terceira ordem.

Pela análise dos dados referente ao qui-quadrado (X^2), constatou-se que não existem diferenças significativas na cinética de adsorção do LF em relação as variações realizadas. O mesmo foi reportado por Pereira et al. (2018). E os valores Δq_e também foram similares aos reportados por Silva et al. (2016) e Pereira et al. (2018) assim como para o LP. Ainda, Silva et al. (2016) reportam que quanto menor for o valor do desvio, melhor o ajuste cinético representa o experimental.

5.4.1 Análise estatística da cinética de adsorção do RB 5 - análise dos efeitos das variáveis e significância dos fatores na remoção

Na Tabela 19 pode ser visualizado o delineamento experimental e a variável resposta quanto à eficiência de remoção do corante RB 5 obtidos nas etapas experimentais cinéticas, tanto para LP quanto para LF.

Tabela 19 - Delineamento experimental e variável resposta para LP e LF.

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Descodificadas			Variável resposta	
	pH	Temperatura	Massa do adsorvente	pH	Temperatura (°C)	Massa do adsorvente (g)*	Eficiência de remoção do RB 5 (%)	
							LP	LF
1	-1	-1	-1	4,0	36,1	0,10	18	88
2	+1	-1	-1	10,0	36,1	0,10	33	84
3	-1	+1	-1	4,0	53,9	0,10	19	82
4	+1	+1	-1	10,0	53,9	0,10	44	65
5	-1	-1	+1	4,0	36,1	0,20	40	97
6	+1	-1	+1	10,0	36,1	0,20	61	98
7	-1	+1	+1	4,0	53,9	0,20	44	99
8	+1	+1	+1	10,0	53,9	0,20	59	99
9	0	0	-1,681	7,0	45,0	0,07	16	60
10	0	0	1,681	7,0	45,0	0,23	48	99
11	0	-1,681	0	7,0	30,0	0,15	31	86
12	0	1,681	0	7,0	60,0	0,15	36	94
13	-1,681	0	0	2,0	45,0	0,15	69	96
14	1,681	0	0	12,0	45,0	0,15	54	60
15	0	0	0	7,0	45,0	0,15	31	93
16	0	0	0	7,0	45,0	0,15	31	95
17	0	0	0	7,0	45,0	0,15	32	94

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

*Massa 0,07 g: razão sólido líquido de 2,8 g L⁻¹; massa 0,10 g: 4,1 g L⁻¹; massa 0,15 g: 6,0 g L⁻¹; massa 0,20 g: 7,49 g L⁻¹ e massa 0,23 g: 9,2 g L⁻¹.

Na Tabela 19 é possível observar que para o LP o ensaio com menor eficiência (16%) foi o 9 (nove), o que pode estar relacionado ao fato de o pH ser neutro e com menor massa de lodo. Ainda, para LP o ensaio com maior eficiência (69%) foi o 6 com pH básico.

Para o LF, as eficiências foram maiores na maioria dos ensaios quando comparadas às dos ensaios do LP. Os efeitos estimados para a remoção do corante RB 5 tanto para LP quanto para LF são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Efeitos estimados para remoção do corante RB 5.

	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	t	p-valor	Erro Padrão ²
Lodo Pirolisado	Média/Intercepto	31,5156	5,9722	5,2770	0,0012	5,9722
	pH (L)	7,3459	5,6106	1,3093	0,2318	2,8053
	pH (Q)	19,8521	6,1779	3,2134	0,0148	3,0889
	Temperatura (L)	3,3527	5,6106	0,5976	0,5690	2,8053
	Temperatura (Q)	0,0380	6,1779	0,0061	0,9953	3,0889
	Massa (L)	20,8979	5,6106	3,7247	0,0074	2,8053
	Massa (Q)	-1,1192	6,1779	-0,1812	0,8614	3,0889
	pH x Temperatura	0,7500	7,3292	0,1023	0,9214	3,6646
	pH x Massa	-1,2450	7,3292	-0,1699	0,8700	3,6646
	Temperatura x Massa	-2,4050	7,3292	-0,3281	0,7524	3,6646
	Lodo	Média/Intercepto	93,4852	4,9304	18,9609	0,0000

Funcionalizado						
	pH (L)	-11,9462	4,6319	-2,5791	0,0365	2,3160
	pH (Q)	-8,1490	5,1002	-1,5978	0,1541	2,5501
	Temperatura (L)	-1,1332	4,6319	-0,2447	0,8137	2,3160
	Temperatura (Q)	0,4292	5,1002	0,0842	0,9353	2,5501
	Massa (L)	20,6153	4,6319	4,4507	0,0030	2,3160
	Massa (Q)	-7,0343	5,1002	-1,3792	0,2103	2,5501
	pH x Temperatura	-3,0750	6,0507	-0,5082	0,6269	3,0254
	pH x Massa	5,3700	6,0507	0,8875	0,4043	3,0254
	Temperatura x Massa	7,1250	6,0507	1,1776	0,2775	3,0254

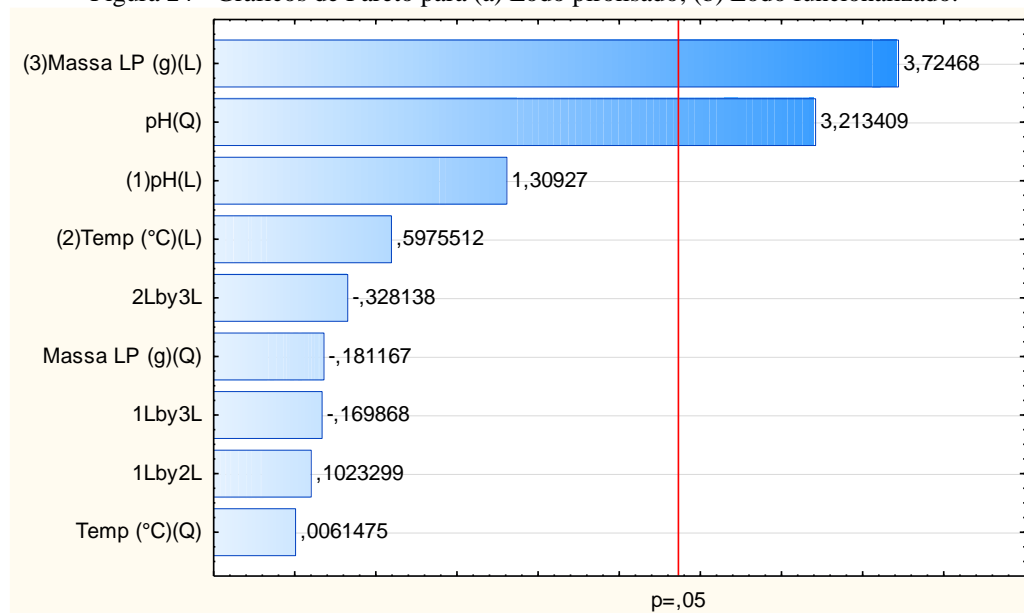
Legenda: (L) – linear; (Q) – Quadrático; ¹Erro padrão do efeito; ²Erro padrão do coeficiente; T – t de Student.
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na Tabela 20 é possível notar que os parâmetros pH quadrático e massa linear exerceram efeitos significativos ao nível de confiança 5% (p-valor inferior a 0,05) para LP e os parâmetros pH linear e massa linear exerceram efeitos significativos para o LF.

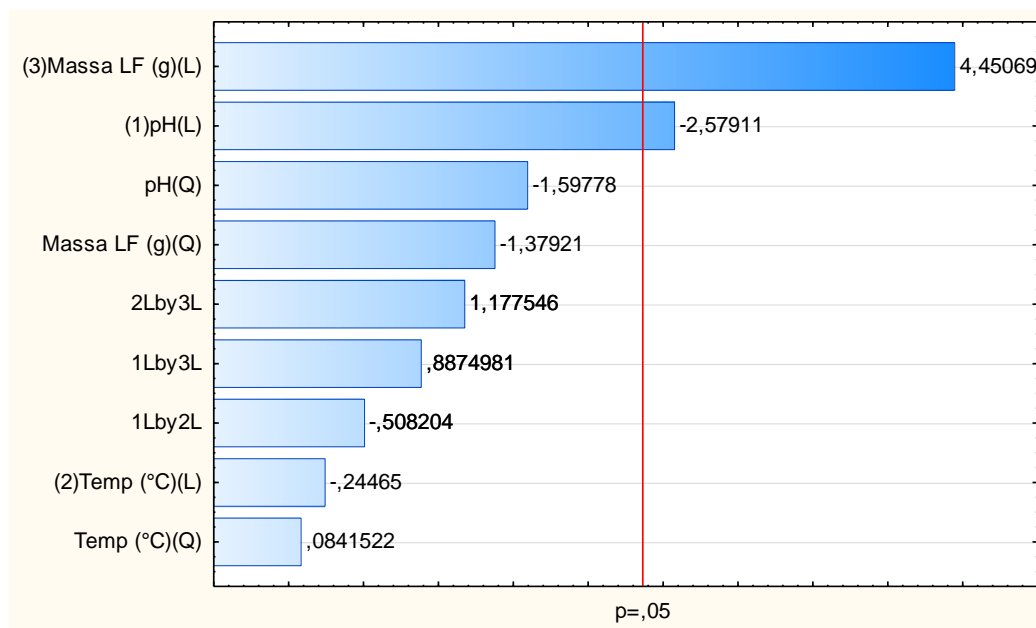
Vale ressaltar que a temperatura não foi significativa para os ensaios realizados, assim como a interação entre os fatores (p-valor > 0,05).

Na Figura 24 são apresentados os gráficos de Pareto, nos quais está ilustrada a significância dos fatores na remoção de corante para os adsorventes lodo pirolisado e lodo funcionalizado.

Figura 24 - Gráficos de Pareto para (a) Lodo pirolisado; (b) Lodo funcionalizado.



(a)



(b)

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Por meio do gráfico de Pareto corrobora-se os resultados da Tabela 20 previamente discutidos, na qual os parâmetros significativos foram pH quadrático e massa linear para LP e pH linear e massa linear para LF.

Na Figura 24 é possível visualizar os efeitos lineares, quadráticos e da interação das variáveis estudadas. As significâncias das variáveis da Tabela 20 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.

As análises de variância (ANOVA) dos materiais adsorventes são apresentadas na Tabela 21. Não foram considerados os fatores não significativos nas aplicações da ANOVA para os modelos de regressão.

Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para adsorção do corante RB 5.

Variável resposta	Adsorvente	Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade (G)	Quadrado médio (QM)	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Eficiência de remoção (%)	LP	Regressão (modelo)	2804,33	2	1402,02	19,74	3,74	5,30
		Resíduo	994,31	14	71,02			
		Total	3789,34	16				
	LF	Regressão (modelo)	1937,50	2	968,75	13,60	3,74	3,64
		Resíduo	997,24	14	71,23			
		Total						

Total	2934,74	16
-------	---------	----

Legenda: F_{cal} = distribuição de Fisher calculada; F_{tab} = distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade.
 Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na Tabela 21 é possível verificar a significância dos modelos de regressão para a adsorção do corante nas amostras do LP e LF, tendo em vista que os valores de $F_{cal} > F_{tab}$ ($F_{cal} = 19,74 > F_{tab} = 3,74$; $F_{cal} = 13,60 > F_{tab} = 3,74$, respectivamente para LP e LF).

A partir dos resultados obtidos na ANOVA e dos efeitos estimados, foi possível elaborar modelos codificados preditos da adsorção do RB 5 para as amostras do LP e LF (Tabela 22).

Tabela 22 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R^2) dos modelos ajustados.

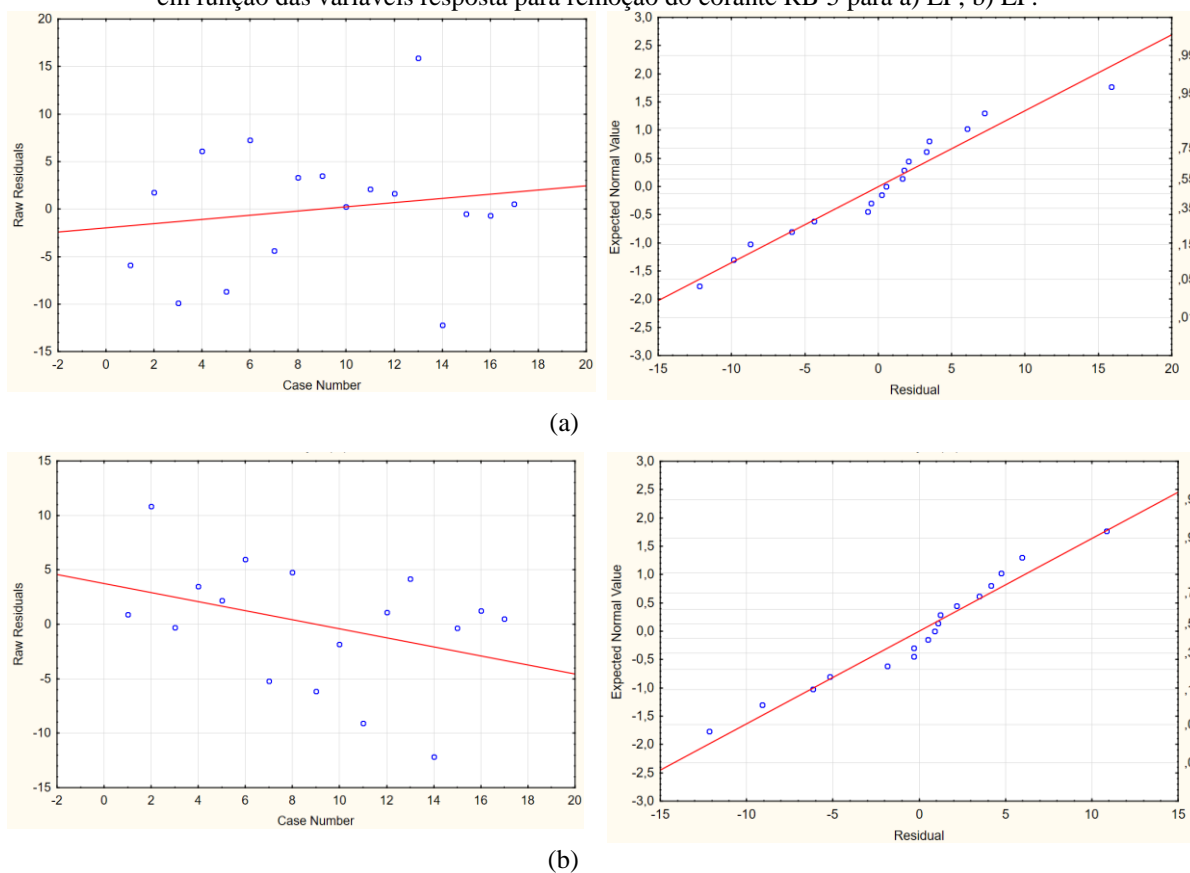
Material	Modelo de regressão	R^2
LP	$30,98 + 10,05 (\text{pH})^2 + 10,45 (\text{m})$	0,80
LF	$87 - 5,97 (\text{pH}) + 10,31 (\text{m})$	0,82

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Nos modelos estatísticos apresentados na Tabela 22 foram excluídos os parâmetros que não exerceram influência significativa na variável resposta. Os valores de R^2 foram de 0,80 para LP e 0,82 para LF, indicando que 80% (LP) e 82% (LF) das variações nas eficiências foram explicadas pelos modelos matemáticos apresentados.

Na Figura 25 é apresentada a distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis resposta.

Figura 25 - Distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis resposta para remoção do corante RB 5 para a) LP; b) LF.



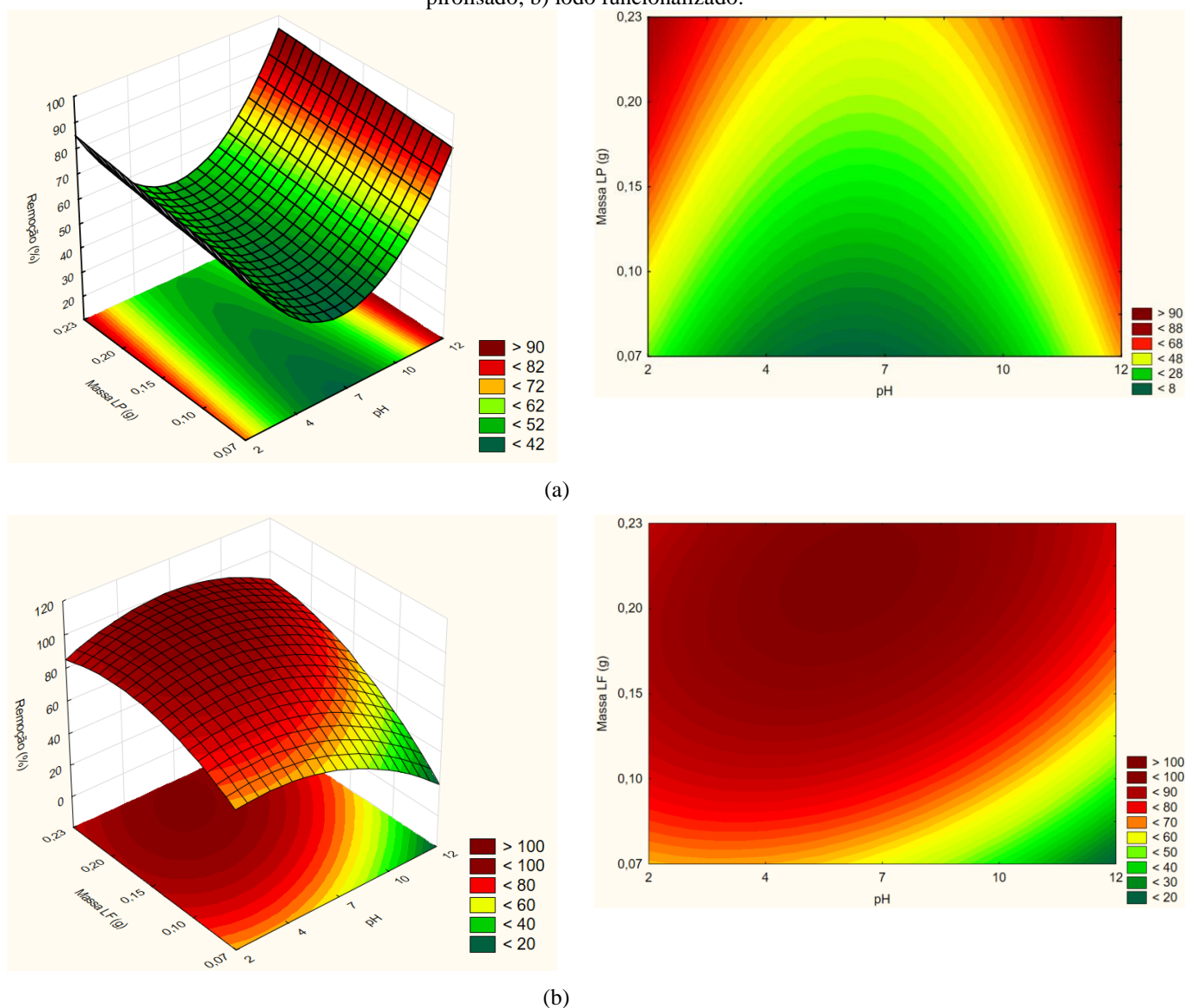
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na Figura 25 pode-se observar a distribuição aleatória dos resíduos em função do número de ensaios para remoção do corante, ou seja, os erros foram independentes e igualmente distribuídos nos ensaios com lodo de esgoto. Esta característica atende o exigido pelo modelo estatístico.

Nos gráficos de normalidade (Figura 25) também observam-se os ajustes na probabilidade normal dos resíduos, nos quais não há pontos distantes das retas para a variável resposta analisada. Logo, as pressuposições exigidas pelo modelo estatístico são atendidas.

As superfícies de resposta e as curvas de nível para a adsorção de RB 5 geradas com base nos modelos de regressão anteriormente apresentados são ilustradas na Figura 26.

Figura 26 - Superfícies de resposta e curvas de nível para as eficiências de remoção do corante com: (a) lodo pirolisado; b) lodo funcionalizado.

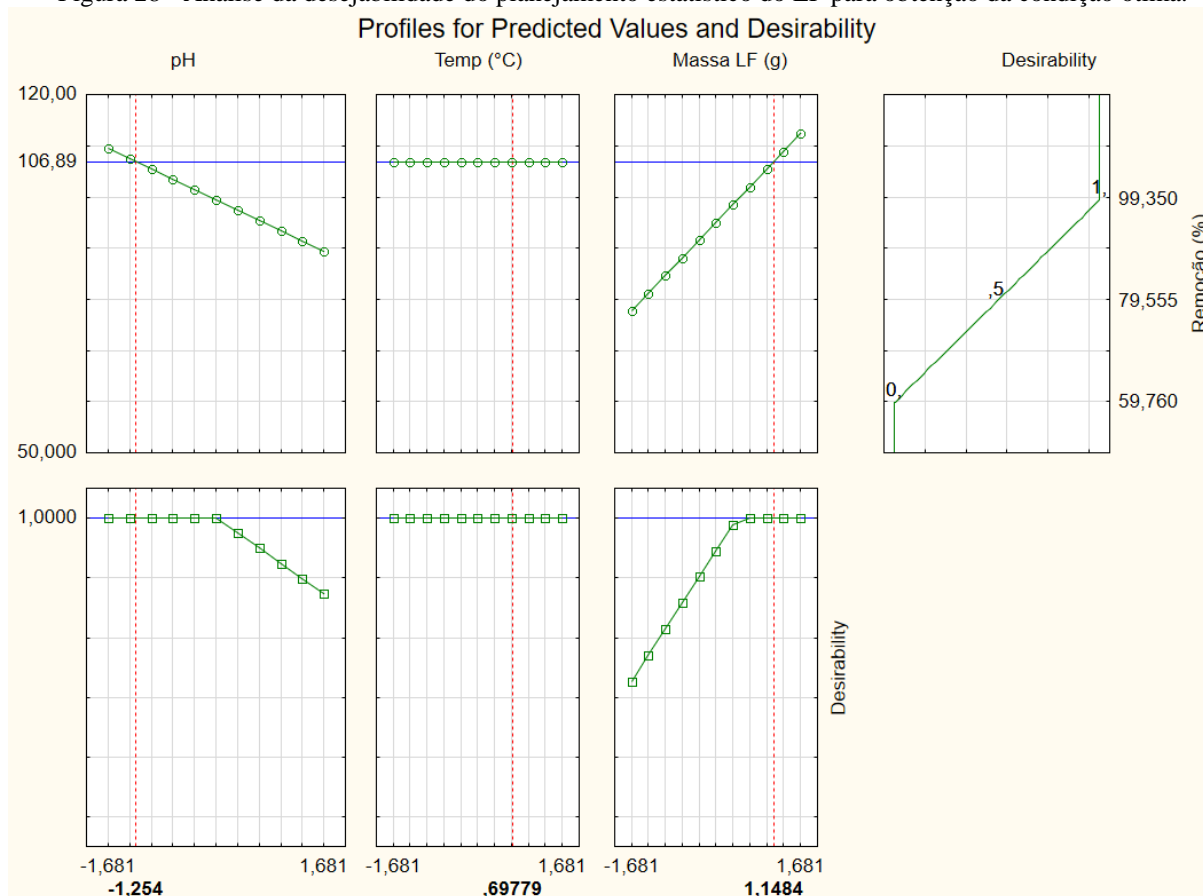


Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Nos gráficos de superfície de resposta e curvas de nível é possível verificar a existência de uma faixa ótima para cada fator e a combinação dessas faixas, indicando que existe uma área de otimização do processo para as eficiências de adsorção do corante.

É possível observar que para as amostras do LP, pH mais ácido e pH mais básico quando combinados com maiores massas resultaram nas maiores eficiências de remoção. Como por exemplo para pH 12 e massa 0,23 g, a eficiência de remoção de RB 5 é em torno de 82%; e também para pH 2 e massa 0,23 g, resulta em 88% de remoção de RB 5.

Figura 28 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do LF para obtenção da condição ótima.



Nas Figuras 27 e 28 a linha verde indica o conjunto de dados, a linha azul o ponto ótimo de cada variável e a linha tracejada vermelha é o ponto de melhor desempenho para todas as variáveis (condição ótima).

A condição ótima (já com valores decodificados) verificada para o LP foi pH 11,7, temperatura de 42,6 °C e massa de lodo de 0,21 g. Para o LF a condição ótima obtida foi pH 3,3, temperatura de 51,3 °C e massa de lodo de 0,21 g.

Foi necessário analisar experimentalmente a condição ótima em laboratório, para comparar os valores experimentais encontrados com os valores preditos calculados no modelo estatístico (Tabela 23). Os valores preditos pelo modelo também foram calculados para as demais condições analisadas.

Tabela 23 - Valores preditos e calculados nos modelos de regressão para LP e LF.

Ensaio	Variáveis Descodificadas			Respostas calculadas no modelo (%)	
	pH	Temperatura (°C)	Massa do adsorvente (g)	[Valor experimental em %]	
				LP	LF
1	4,0	36,1	0,10	31 [18]	83 [88]
2	10,0	36,1	0,10	31 [33]	71 [84]
3	4,0	53,9	0,10	31 [19]	83 [82]
4	10,0	53,9	0,10	31 [44]	71 [65]
5	4,0	36,1	0,20	51 [40]	99 [97]
6	10,0	36,1	0,20	51 [61]	91 [98]
7	4,0	53,9	0,20	51 [44]	98 [99]
8	10,0	53,9	0,20	51 [59]	91 [99]
9	7,0	45,0	0,07	13 [16]	69 [60]
10	7,0	45,0	0,23	49 [48]	97 [99]
11	7,0	30,0	0,15	31 [31]	87 [86]
12	7,0	60,0	0,15	31 [36]	87 [94]
13	2,0	45,0	0,15	59 [69]	97 [96]
14	12,0	45,0	0,15	59 [54]	77 [60]
15	7,0	45,0	0,15	31 [31]	87 [93]
16	7,0	45,0	0,15	31 [31]	87 [95]
17	7,0	45,0	0,15	31 [32]	87 [94]
18*	11,7	42,6	0,21	72 [67]	-
19**	3,3	51,3	0,21	-	96 [99]

Legenda: *Condição ótima obtida pela desejabilidade para LP; **Condição ótima obtida pela desejabilidade para LF; [Valor experimental encontrado em laboratório %, anteriormente apresentado na Tabela 19]

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na Tabela 23 pode-se observar os valores preditos calculados pelo modelo encontrado e os valores experimentais que resultaram da realização dos ensaios em laboratório.

Os modelos de adsorção do corante RB 5 podem ser aplicados no intervalo estudado, ou seja, pH de 2 a 12, temperatura de 30 °C a 60 °C e massa de lodo de 0,07 g a 0,23 g. Nestes intervalos quaisquer valores podem ser calculados no modelo.

Os ensaios 18 e 19 correspondem às condições ótimas obtidas pela desejabilidade para o LP e LF, respectivamente. Nestes ensaios os valores preditos calculados pelo modelo foram de 72% para LP e 96% para LF, e os valores experimentais resultaram em 67% para LP e 99% para LF quando foi analisada a condição ótima em laboratório. O desvio padrão normalizado (Δq_e) entre a eficiência experimental e a eficiência calculada pelo modelo foi de 1,99% para LP e 0,81% para LF.

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. Vale ressaltar que o valor de pH foi medido antes e após o ensaio de

adsorção em mesa shaker e foi possível observar que o pH final não teve alterações significativas, quando comparado ao pH inicial.

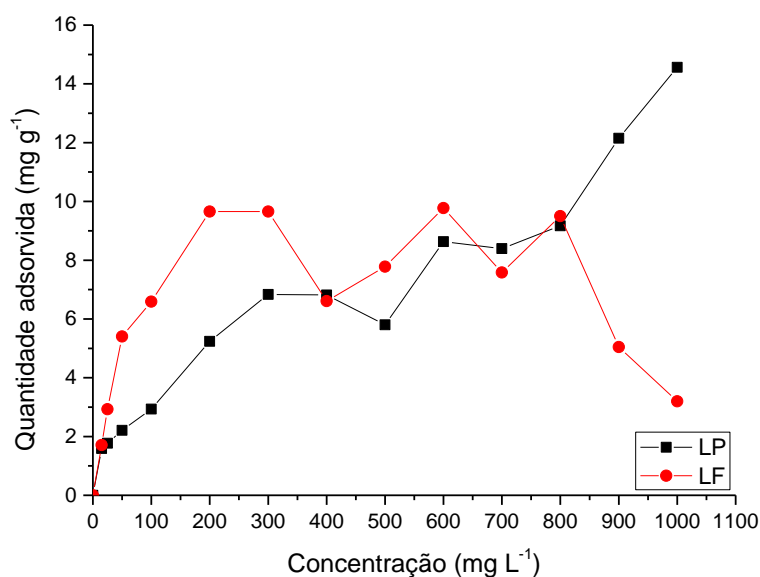
A partir disso, os ensaios de isoterma e termodinâmica de adsorção foram realizados com base nos resultados de desejabilidade para cada adsorvente, ou seja, para o lodo pirolisado com pH 11,7, temperatura de 42,6 °C e massa de lodo de 0,21 g; e para o lodo funcionalizado com pH 3,3, temperatura de 51,3 °C e massa de lodo de 0,21 g.

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas representam o equilíbrio da quantidade adsorvida de corante nos adsorventes LP e LF no tempo de contato de 360 min e 240 min, respectivamente (tempo de equilíbrio obtido nos ensaios cinéticos).

Na Figura 29 são apresentadas as isotermas de adsorção para LP e LF na condição ótima verificada (mencionada anteriormente). Os valores do desvio padrão não ficaram visíveis na representação gráfica, dessa forma eles estão representados em forma de tabela (Tabela 39) no Apêndice A.

Figura 29 - Isoterma de adsorção relacionando quantidade adsorvida *versus* concentração para LP e LF.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Nota: Não foi possível observar a barra do erro experimental, pois ele é inferior a 0,0166 para LP e 0,0060 para LF.

Na Figura 29 é possível observar maior quantidade adsorvida do RB 5 para o LP quando comparado ao LF. No entanto, observando o comportamento de ambos os adsorventes nota-se que ocorre adsorção e dessorção em paralelo.

Não foi possível observar saturação dos sítios ativos do adsorvente pelo adsorvato e conseqüentemente equilíbrio, conforme reportado por Giles et al. (1960). Ainda, os autores explicam que esse comportamento de adsorção seguido de dessorção, ou seja, atração inicial forte entre soluto e substrato seguida de uma atração fraca ou repulsão, indica que a interação entre adsorvato-adsorvente altera os componentes presentes e causa uma competição pelos sítios adsorvativos.

Giles et al. (1960) ainda complementam que isso se deve à associação do adsorvato em solução, isto é, com o aumento da concentração, a atração do adsorvato-adsorvato começa a aumentar mais rapidamente que a atração do adsorvente-adsorvato. E, conseqüentemente, existe um mínimo após o primeiro máximo e a partir daí a curva sobe novamente, o que pode gerar curvas complexas com máximos sucessivos.

Na Figura 30 são apresentados os ajustes obtidos por meio de modelos adaptados, sendo modelo Sigmóide (Equação 31) para LP, e modelo de Wu (Equação 32) para LF, pois não foi possível realizar o ajuste dos modelos propostos por Langmuir, Freundlich e Sips, devido a curva não apresentar um comportamento comumente reportado por autores como Kyzas, Lazaridis e Mitropoulos (2012), Sonai et al. (2016), Silva et al. (2016), Pereira et al. (2018), dentre outros.

Desta forma, para o modelo Sigmóide, têm-se:

$$qe = \ln \frac{(K_1 \times Conc)}{(K_3 - K_2) \times (Conc)} \quad \text{Equação 31}$$

Em que:

qe = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

$Conc$ = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1});

K_1, K_2, K_3 = constantes da sigmoide.

Para o modelo de Wu et al. (1988) têm-se:

$$qe = \frac{K_1}{\left(1 + \left(\frac{K_2}{Conc}\right) + \left(\frac{Conc}{K_3}\right)^{K_4}\right)} \quad \text{Equação 32}$$

Em que:

q_e = quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

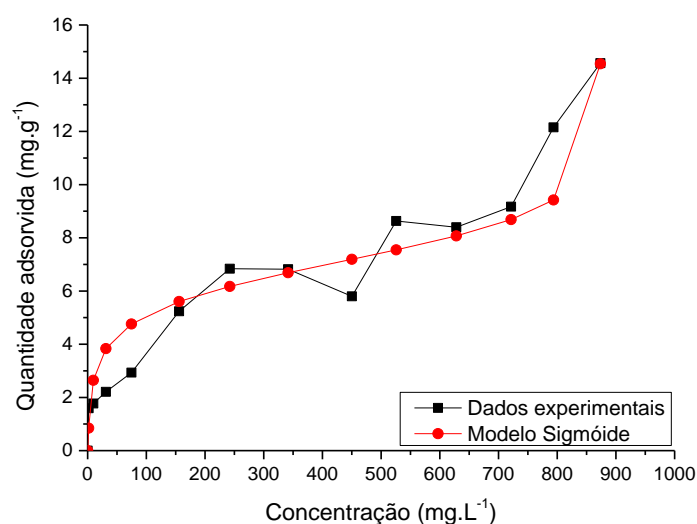
Conc = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1});

K_1 , K_2 , K_3 e K_4 = constantes de Wu.

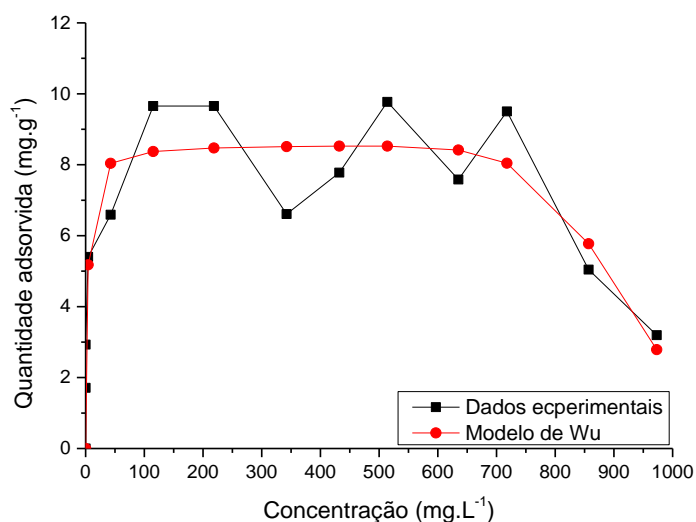
O modelo Sigmóide, com formato da curva similar a letra S, é aplicado a processos químicos e biológicos como reportado por Florentino, Biscaro e Passos (2010) que aplicaram a equação para determinação de atividade metanogênica específica.

O modelo de Wu é um modelo cinético de crescimento celular submetido ao efeito de inibição por substrato mais intenso, conforme reportado por Rodrigues et al. (2018).

Figura 30 - Isotermas de adsorção do corante RB 5 para: a) LP e b) LF.



(a) LP: pH 11,7; 42,6 °C e 0,21 g de lodo



(b) LF: pH 3,3; 51,3 °C e 0,21 g de lodo

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Para a isoterma do LP é possível observar presença de picos em função do aumento da concentração do RB 5. O mesmo comportamento foi observado para LF com picos mais acentuados. Este comportamento indica limitação dos adsorventes serem aplicados a concentrações maiores. Ao analisar as Figuras 30a e 30b foi possível notar adsorção crescente até 200 mg L⁻¹ seguida de dessorção para o meio em concentrações maiores.

Quando realizados os ensaios com o LP, o comportamento da curva pode indicar a ocorrência de adsorção em multicamadas, que consiste em recobrimento da superfície do adsorvente diversas vezes.

Nos ensaios com o LF são observados picos, constatando-se que ocorre inativação dos sítios adsorptivos a medida que a concentração aumenta, e estes não são ocupados por qualquer outra molécula.

Na Tabela 24 podem ser visualizados os parâmetros das isotermas para cada adsorvente.

Tabela 24 - Parâmetros das isotermas para LP e LF.

		Modelo Sigmóide				
LP	q_e (mg g⁻¹)	K₁	K₂	K₃	Δq_e (%)	
	14,53 (1,445)	715,6	0,572	499,6	5,65	
		Modelo de Wu				
LF	q_e (mg g⁻¹)	K₁	K₂	K₃	K₄	Δq_e (%)
	8,52 (1,611)	8,6	2,9	913,0	11,5	3,70

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras; Δq_e: desvio padrão normalizado (entre q_e experimental e q_e calculado) de acordo com Silva et al. (2016).

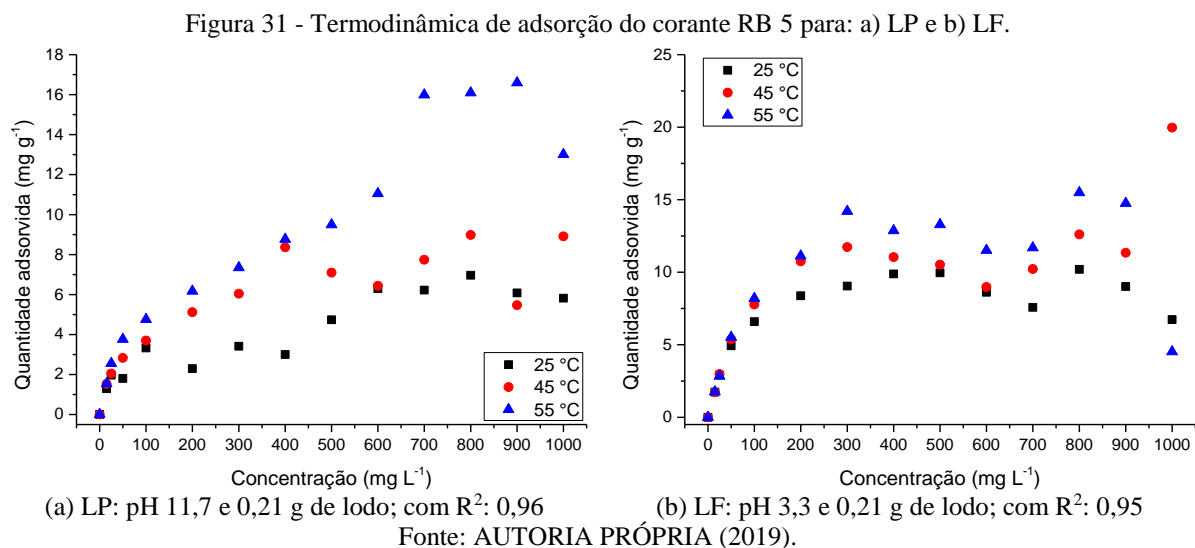
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na Tabela 24 é possível notar que a quantidade adsorvida calculada resultante do modelo Sigmóide foi de 14,53 mg g⁻¹ para LP e 8,52 mg g⁻¹ do modelo de Wu para LF. Estes valores resultaram próximos aos valores obtidos experimentalmente, 12,15 mg g⁻¹ para LP e 9,77 mg g⁻¹ para LF, e são corroborados pelos baixos valores do desvio padrão normalizado (Δq_e), conforme reportado por Silva et al. (2016).

5.6 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

Os ensaios termodinâmicos foram realizados na condição ótima verificada para cada adsorvente (conforme já apresentado na Seção 5.4.2) e tempo de contato de 360 min para LP e de 240 min para LF.

Na Figura 31 é possível observar o equilíbrio termodinâmico das reações de adsorção do corante RB 5 para as amostras do LP e LF.



Para verificar o melhor ajuste termodinâmico foi analisada a quantidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx}}$) obtida por meio da equação linear da curva de $\ln(K)$ versus $1/T$ e o coeficiente de determinação (R^2).

Com os dados dispostos na Figura 31 foi possível verificar a condição que resultou em melhor ajuste termodinâmico. Foi possível observar que a quantidade adsorvida conforme aumentava a temperatura. A temperatura de 55 °C foi a melhor condição analisada para o LP, pois a capacidade adsortiva foi maior quando comparada às observadas nas temperaturas de 25 °C e 45 °C.

Inicialmente o LF à temperatura de 55 °C apresentou capacidade adsortiva similar a temperatura de 45 °C no intervalo da concentração do RB 5 de 0 a 200 mg L⁻¹. Contudo, o LF apresentou maior capacidade adsortiva no intervalo que compreendeu 300 a 900 mg L⁻¹ à temperatura de 55 °C. Por fim, o LF à temperatura de 45 °C na concentração de 1000 mg L⁻¹ apresentou maior capacidade adsortiva quando comparada as demais analisadas.

Neste sentido, as temperaturas de 45 °C e 55 °C foram mais vantajosas quando comparadas à temperatura de 25 °C, pois as temperaturas mais altas influenciaram no aumento da velocidade das moléculas do RB 5, o que resultou em maior capacidade de adsorção. Tal comportamento já era esperado, pois a velocidade da reação aumenta conforme variações de temperaturas mais altas.

Xin et al. (2012) também observaram aumento da capacidade de adsorção em temperaturas mais altas. O mesmo foi reportado por Pereira et al. (2018) que observaram temperatura de 55 °C como melhor condição para os ensaios termodinâmicos com LP e LF, quando comparada às temperaturas de 25 °C e 45 °C.

Na Tabela 25 são apresentados os parâmetros termodinâmicos estimados pelas equações de Van't Hoff.

Tabela 25 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante RB 5 para LP e LF.

Amostra	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	R ²	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
				25 °C	45 °C	55 °C
LP	-327,86	-483,33	0,96	-12,63	-12,28	-11,53
LF	23,03	635,72	0,95	-12,25	-9,85	-14,62

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

De acordo com Crini e Badot (2008) os parâmetros termodinâmicos podem ser calculados com o coeficiente de equilíbrio termodinâmico obtido com diferentes temperaturas e concentrações, que pode indicar a ocorrência dos diferentes mecanismos de adsorção.

Na Tabela 25 podem ser observados os valores quanto à natureza da adsorção - entalpia (ΔH°). De acordo com Foust et al. (1982) e Sun et al. (2015) a entalpia (ΔH°) pode resultar em sinal positivo ou negativo, sendo que o processo de adsorção ocorre por meio de natureza endotérmica quando resulta em sinal positivo, e em natureza exotérmica quando resulta em sinal negativo.

Nesta pesquisa os resultados obtidos indicam que a adsorção ocorreu de forma exotérmica (característica para adsorção física) com o LP e de forma endotérmica (característica para adsorção química) com o LF.

De acordo com Kuo, Wu e Wu (2008) a magnitude da entalpia é compatível com a interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, e o tipo de interação pode ser classificado conforme a magnitude da variação da entalpia.

Neste caso, conforme reportado por Ahmad e Kumar (2010) processos com ΔH° entre 20 e 80 kJ mol⁻¹ são caracterizados como processos de adsorção física, como por exemplo interações do tipo Van der Waals, ou seja, interação eletrostática. E valores de ΔH° entre 80 e 450 kJ mol⁻¹ indicam adsorção química (quimiossorção).

Diante destas observações, pode-se constatar que a adsorção para os materiais testados também ocorreu de maneira quimiossorbitiva para LP e fisiossorbitiva para LF, e as duas formas estão presentes no processo de adsorção do RB 5.

Outros autores reportaram quimissorção de corantes com lodo de esgoto como adsorvente. Silva et al. (2016) verificaram processo endotérmico (ΔH° positivo) na adsorção do RB 5 com lodo de esgoto pirolizado; Pereira et al. (2018) verificaram valores positivos para ΔH° na adsorção do corante *Reactive Red* 120 em lodo de esgoto *in natura*, pirolizado e funcionalizado.

Em relação à entropia (ΔS°), Malekbala et al. (2015) observaram afinidade entre o adsorvato (RB 5) e o adsorvente (valores positivos) e aumento da aleatoriedade (desordem) na interface sólido/solução durante a adsorção do corante. No caso de valores negativos os autores sugeriram diminuição da desordem na interface sólido/solução durante a adsorção do corante.

Para complementar, Baccar et al. (2010) reportaram que o valor positivo para ΔS° indica que o adsorvato desloca moléculas de solvente que se encontravam adsorvidas no processo de adsorção do corante, e estas obtêm maior entropia translacional do que foi perdido pelo adsorvato, permitindo a variação positiva da entropia do sistema.

Nesta pesquisa, o ΔS° para o adsorvente LP resultou em valor negativo, indicando a não afinidade entre o RB 5 e o lodo pirolizado. Por outro lado, o ΔS° resultou em valor positivo para o LF, indicando a existência de afinidade entre o RB 5 e o lodo funcionalizado.

Ding et al. (2019) obtiveram valores positivos para o parâmetro ΔS° em biocarvão proveniente de lodo aeróbio de um reator de bancada ($163,5 \text{ J mol}^{-1}$) e lodo aeróbio de ETE (80 J mol^{-1}), ativados térmica e quimicamente, no processo de adsorção do azul de metileno.

Sun et al. (2015) verificaram entropia (ΔS°) negativa na adsorção de diferentes corantes - Sudan I (-153 J mol^{-1}), II (-93 J mol^{-1}), III (-59 J mol^{-1}) e IV (-54 J mol^{-1})- em nanotubos de carbono magnético.

Quanto à energia livre de Gibbs (ΔG°) foram obtidos valores negativos para ambos os adsorventes nas três temperaturas analisadas, o que segundo Dural et al. (2011) indica que o processo de adsorção ocorreu de forma espontânea e termodinamicamente favorável.

Além disso, observa-se que menores valores de ΔG° indicam em qual temperatura a adsorção foi mais favorável, corroborando com a Figura 31, na qual é possível notar que a maior quantidade adsorvida foi verificada na temperatura com menor ΔG° .

Conforme reportado por Kuo, Wu e Wu (2008) quanto mais negativo for o ΔG° , maior será a ação de uma maior força motriz no processo, acarretando em maior capacidade de adsorção do adsorvente.

Valores negativos do ΔG° foram reportados por Chen et al. (2019) na adsorção dos adsorvatos *Direct Red 4BS*, *Acid Orange II*, *Reactive Blue 19* e *Methylene Blue* em lodo de esgoto misturado com casca de arroz; e Ding et al. (2019) na adsorção de *Methylene Blue* em mistura de lodo de esgoto aeróbio proveniente de reator operado em batelada e lodo de esgoto de ETE, submetidos à ativação térmica e química com $ZnCl_2$.

Ao fim dos processos que compreendem a adsorção, foram realizados os mesmos processos para dessorção, que é tão importante quanto o primeiro, pois possibilita entender quais fatores influenciam na regeneração do adsorvente e quais mecanismos estão presentes. Esses temas serão apresentados nas Seções 5.7, 5.8 e 5.9.

5.7 PROCESSO DE DESSORÇÃO

Para realização dos ensaios de dessorção, os adsorventes foram inicialmente saturados com solução de RB 5 (25 mg L^{-1}) na condição ótima para cada adsorvente, obtida pela desejabilidade. Posteriormente foram testados alguns regenerantes de dessorção (em shaker com 150 rpm a 25° C) para verificar a melhor eficiência de dessorção (%), conforme apresentado na Tabela 26.

Tabela 26 – Eficiência de dessorção dos regenerantes testados em diferentes pH.

Regenerante	LP (%)			LF (%)		
	3,3	7,3	11,7	3,3	5,7	11,7
pH						
Água	0,00	0,22	0,42	0,00	0,00	1,88
Etanol 50%	1,33	1,97	6,80	0,04	1,82	8,81
Etanol 75%	4,25	5,13	7,11	2,53	2,99	3,94
Etanol 100%	2,15	1,98	3,47	2,10	2,03	2,27
Metanol 50%	2,24	6,34	8,33	2,33	2,03	2,09
Metanol 75%	2,25	5,82	7,84	2,18	2,15	2,38
Metanol 100%	5,04	4,25	6,72	3,11	3,75	3,91
Hidróxido de Sódio 1M	2,91	1,94	3,55	2,12	3,01	4,45
Ácido Acético 50%	0,21	0,32	0,20	0,08	0,15	0,13
Ácido Nítrico 50%	1,13	1,25	2,90	2,79	2,71	2,76
Persulfato de Potássio $0,1 \text{ mg L}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Peróxido de Hidrogênio 10%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 26 é possível constatar que não houve remoção ou dessorção completa do RB 5 por qualquer solução contendo os regenerantes, indicando que fortes interações estão presentes entre adsorvato e adsorvente (COUTO JUNIOR

et al., 2015). Estes resultados corroboram o fato de ter sido identificada a quimiossorção na adsorção, conforme já discutido anteriormente, mesmo sendo observado a contribuição da fisiossorção.

Apesar dos resultados obtidos, foram utilizados os regenerantes que apresentaram maiores eficiências de remoção ou de dessorção, sendo metanol 50% para LP e etanol 50% para LF em pH 11,7. O fato das soluções puras de água, etanol e metanol terem sido menos efetivas para a regeneração do que quando misturados água+etanol e água+metanol pode indicar que a dessorção ocorreu pela interação intermolecular entre desorvente e adsorvato, por meio de pontes de hidrogênio (MAGDALENA et al., 2009).

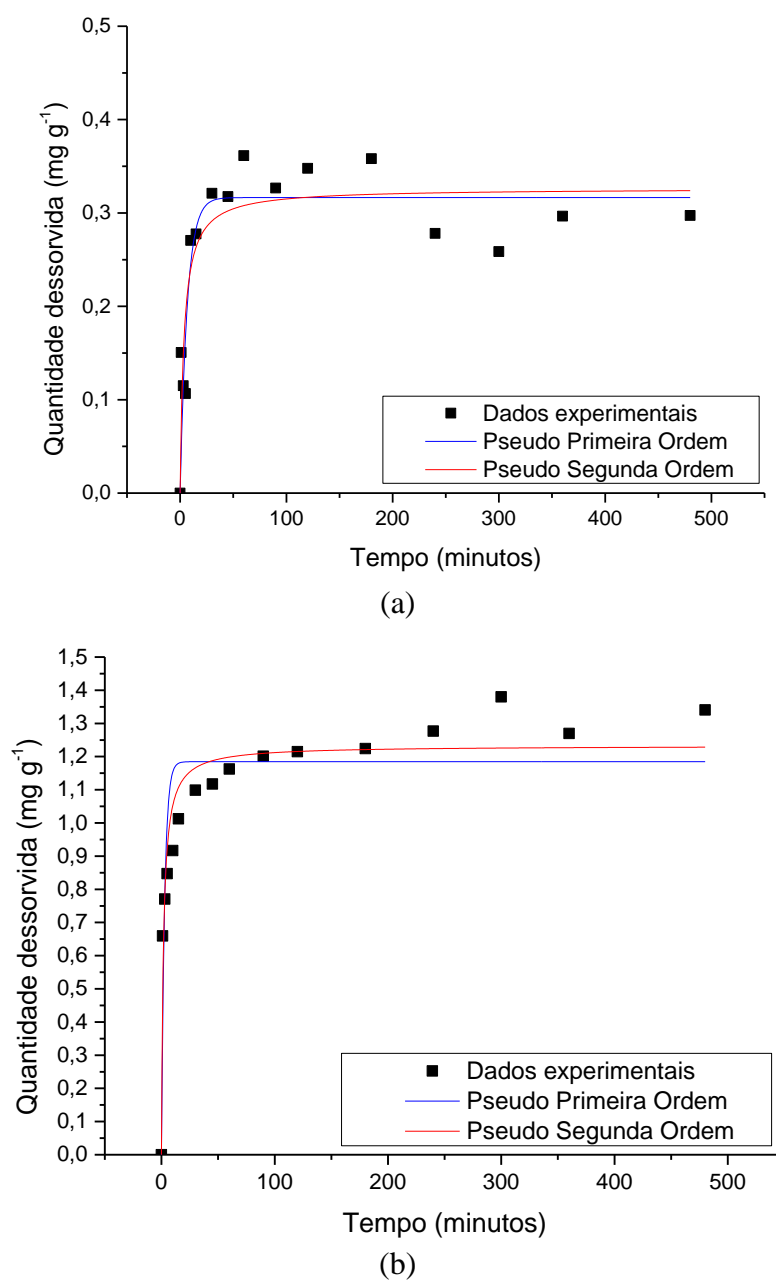
Nordin et al. (2019) utilizaram como adsorvente fibras de celulose modificadas com polietilenimina e diferentes adsorvatos aniônicos, e os regenerantes de dessorção utilizados foram o HCl e NaOH. E Huang et al. (2020) utilizaram metanol como regenerante na dessorção do corante vermelho reativo brilhante X-3B de um *biochar* proveniente de restos de alimentos.

Vale destacar que não foi verificada eficiência de dessorção com persulfato de potássio e peróxido de hidrogênio, o que pode ser explicado pelo fato destas soluções terem degradado previamente a molécula do corante. Além disto, estas soluções também podem ter degradado a superfície dos adsorventes (alterando suas características), pois a eficiência de adsorção foi inferior a 1% em testes realizados para verificar a capacidade de adsorção do lodo após a regeneração tanto com persulfato de potássio, quanto com peróxido de hidrogênio.

5.7.1 Cinética de dessorção

O comportamento da cinética de dessorção do RB 5 no LP e LF pode ser visualizado na Figura 32. Valores do desvio padrão estão apresentados na Tabela 40 no Apêndice A por não serem visíveis na representação gráfica.

Figura 32 - Cinética de dessorção do corante RB 5 para: a) LP e b) LF.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Nota: Não foi possível observar a barra do erro experimental, pois ele é inferior a 0,0005 para LP e 0,0008 para LF.

Na Tabela 27 podem ser observados os parâmetros dos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para amostras do LP e LF no processo de dessorção.

Tabela 27 - Parâmetros cinéticos de dessorção para LP e LF.

Amostras	Pseudo-primeira ordem				
	q_{ed} (mg g ⁻¹)	k_{1d} (min ⁻¹)	R ²	X ² (mg g ⁻¹) ²	Δqe (%)
LP	0,316 (0,014)	0,150 (0,035)	0,81	0,002	5,28
LF	1,185 (0,042)	0,364 (0,087)	0,83	0,021	3,25
Amostras	Pseudo-segunda ordem				
	q_{ed} (mg g ⁻¹)	k_{2d} (min ⁻¹)	R ²	X ² (mg g ⁻¹) ²	Δqe (%)
LP	0,326 (0,017)	0,854 (0,326)	0,83	0,002	4,30
LF	1,233 (0,031)	0,474 (0,108)	0,92	0,009	2,08

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras; Δqe : desvio padrão normalizado (entre q_{ed} experimental e q_{ed} calculado) de acordo com Silva et al. (2016).

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Ao analisar a Figura 32 pode-se observar o tempo de equilíbrio para dessorção de 350 min para LP e 300 min para LF. Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) notaram tempo de equilíbrio de 40 min para dessorção do corante Vermelho Remazol 3BS (100 mg L⁻¹), utilizando quitosana como adsorvente.

Li et al. (2016) obtiveram tempo de equilíbrio de 360 min para a dessorção de cádmio da turmalina e o modelo que melhor se ajustou os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem (k_{2d} : 0,170 e q_{ed} : 8,84 mg g⁻¹) com R² de 0,99.

Citadin e Cechinel (2018) obtiveram melhor ajuste pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem (k_{2d} : 0,070) na dessorção do corante Remazol Azul RR (q_{ed} : 0,78 mg g⁻¹) em bagaço de uva bordô, com hidróxido de sódio como regenerante no tempo de equilíbrio de 120 min.

Pela Tabela 27 pode-se constatar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais tanto para LP (k_{2d} : 0,854), quanto para LF (k_{2d} : 0,474). Nestes ensaios foram observados os maiores valores de R² e os menores valores de Δqe . Diante dos resultados apresentados pode-se dizer que o processo de dessorção presente é caracterizado pela quimiossorção, com existência de ligações fortes, o que dificulta um bom desempenho da dessorção.

Silva et al. (2016) também obtiveram melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem (k_{2d} : 0,035). Os autores justificaram o melhor ajuste indicando o ensaio que apresentou maior valor de R² (0,97) e o menor valor de Δqe (2,34%). E ainda afirmaram que o ajuste indica que a taxa de dessorção é controlada por processo de quimiossorção, que envolve forças de valência do compartilhamento de elétrons entre moléculas do corante e a superfície do material adsorvente.

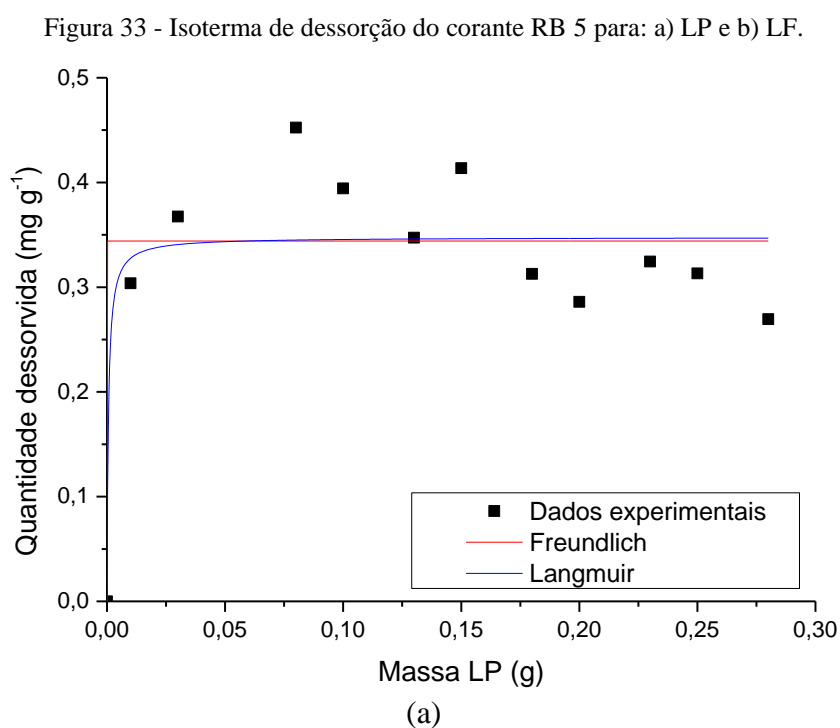
Outros autores também apontaram melhor ajuste pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, como Momina, Mohammad e Isamil (2020) que relataram melhor ajuste (R^2 : 0,99) pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem (k_{2d} : 0,018) na dessorção (qe: 30,30 mg g^{-1}) de azul de metileno (concentração de 50 mg L^{-1}) em betonita, utilizando solução aquosa de ácido clorídrico como regenerante e tempo de equilíbrio de 150 min.

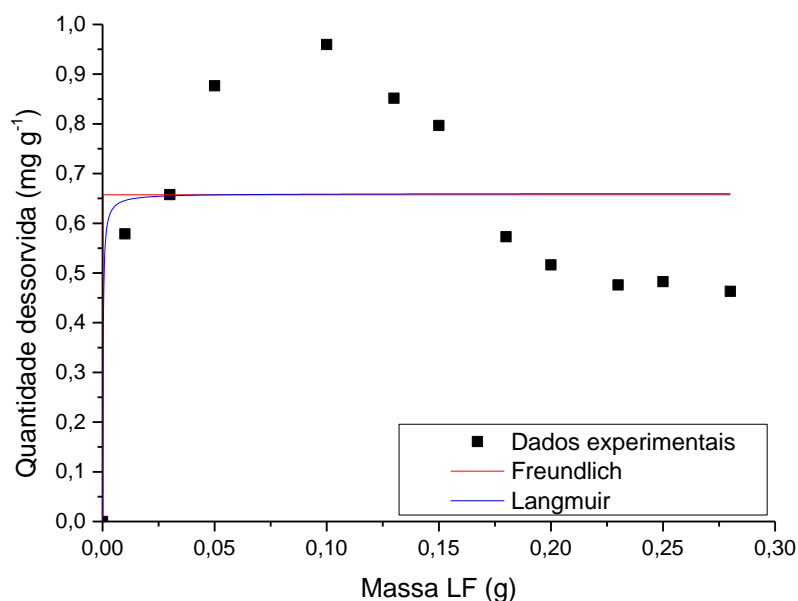
Li et al. (2011) sugeriram a ocorrência da quimiossorção na dessorção do corante Vermelho Reativo 24 em carvão de lodo de esgoto de indústria de papel, com água deionizada como regenerante e observaram a mesma taxa de dessorção para a faixa de pH de 3 a 13.

Daneshvar et al. (2017) também encontraram melhor ajuste (R^2 0,98) para o modelo cinético de dessorção de pseudo-segunda ordem (k_{2d} : 0,03) no estudo da dessorção (qed: 17,86 mg g^{-1}) de azul de metileno (concentração inicial de 200 mg L^{-1}) com adsorvente preparado por meio de alga marrom (*N. zanardinii*) no tempo de equilíbrio de 120 min.

5.7.2 Isotermas de dessorção

Na Figura 33 são apresentadas as isotermas de dessorção para LP e LF e os valores do desvio padrão estão apresentados na Tabela 41, no Apêndice A.





(b)

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Nota: Não foi possível observar a barra do erro experimental, pois ele é inferior a 0,0024 para LP e 0,0010 para LF..

Na Tabela 28 podem ser visualizados os parâmetros das isotermas para cada adsorvente.

Tabela 28 - Parâmetros da isoterma de dessorção do RB 5 para LP e LF nos modelos de Langmuir e Freundlich.

Amostras	Langmuir				
	q_{ed} (mg g ⁻¹)	k_L (min ⁻¹)	R^2	X^2 (mg g ⁻¹) ²	Δq_e (%)
LP	0,348 (0,021)	1638,08 (423,20)	0,75	0,003	1,12
LF	0,660 (0,003)	4555,76 (180,15)	0,63	0,037	1,61
Amostras	Freundlich				
	q_{ed} (mg g ⁻¹)	K_F (min ⁻¹)	R^2	X^2 (mg g ⁻¹) ²	Δq_e (%)
LP	0,344 (0,017)	0,235 (0,004)	0,70	0,003	1,28
LF	0,976 (0,024)	0,543 (0,021)	0,61	0,001	2,92

Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras; Δq_e : desvio padrão normalizado (entre q_{ed} experimental e q_{ed} calculado) de acordo com Silva et al. (2016).

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Ao observar a Figura 33 e a Tabela 28 é possível notar que o LF apresentou maior capacidade de dessorção. E a quantidade dessorvida tanto para LP quanto para LF diminuiu em

função do aumento da massa, isso se deve ao fato da massa ser uma variável significativa no processo, o mesmo foi constatado para a adsorção no planejamento estatístico realizado.

Pode-se constatar (Tabela 28) que o modelo de Langmuir resultou em melhor ajuste aos dados experimentais tanto para LP (R^2 : 0,75; Δq_e : 1,12% e q_{ed} : 0,348 mg g⁻¹); quanto para LF (R^2 : 0,63; Δq_e : 1,61% e q_{ed} : 0,660 mg g⁻¹). Vale ressaltar que quanto maior o R^2 melhor o ajuste e quanto menor o Δq_e , mais próximo está o valor calculado do experimental, conforme reporta Silva et al. (2016).

Momina, Mohammad e Isamil (2020) obtiveram melhor ajuste dos dados experimentais na dessorção (q_{ed} : 17,56 mg g⁻¹) de azul de metileno (50 mg L⁻¹) em betonita, utilizando solução aquosa de ácido clorídrico como regenerante, pelo modelo de Sips nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C (R^2 de 0,91; 0,95; 0,97 e 0,99 respectivamente).

Daneshvar et al. (2017) estudaram a dessorção (q_{ed} : 66,79 mg g⁻¹) de azul de metileno (concentração inicial de 200 mg L⁻¹) com adsorvente preparado por meio de alga marrom (*N. zanardinii*) e obtiveram R^2 de 0,80 para a isoterma de Langmuir no tempo de equilíbrio de 120 min.

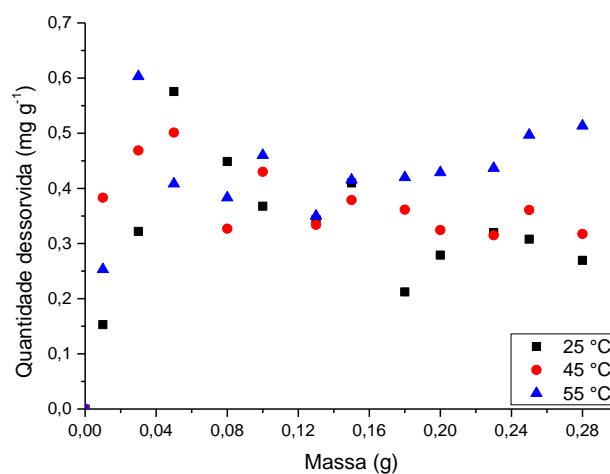
Ravindiran et al. (2019) avaliaram a dessorção do corante RB 5 (150 mg L⁻¹) em biocarvão produzido por meio de algas verdes marinhas em solução de hidróxido de sódio (0,01 mol L⁻¹) como regenerante e a eficiência de dessorção chegou a 78%. Os autores também verificaram a dessorção para os corantes remazol laranja brilhante 3R (91%), remazol azul brilhante R (90%) e remazol brilhante violeta 5R (84%).

Ip, Barford e McKay (2009) analisaram a dessorção do corante RB 5 (2000 mg L⁻¹) em carvão ativado de bambu funcionalizado com ácido fosfórico em água deionizada como solução regenerante e chegaram a eficiência de dessorção de 31%. Os autores ainda sugerem que podem estar presentes forças do tipo Van der Waals formada entre a superfície do adsorvente e as moléculas do corante.

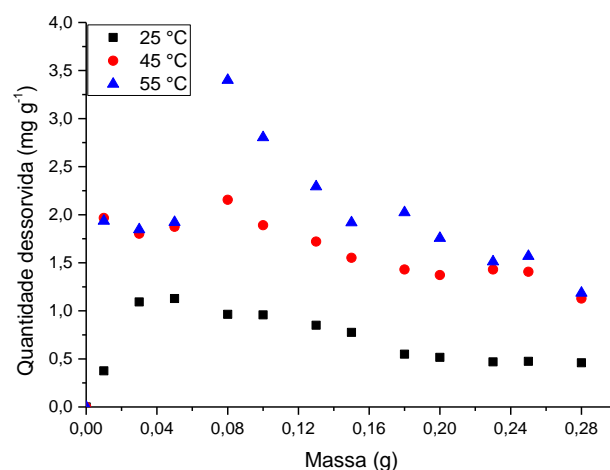
5.7.3 Termodinâmica de dessorção

Os resultados dos ensaios de equilíbrio termodinâmico de dessorção do RB 5 para LP e LF são apresentados na Figura 34 e Tabela 29.

Figura 34 - Termodinâmica de dessorção do RB 5 para: a) LP e b) LF.



(a)



(b)

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Pode-se observar (Figura 34) que a dessorção foi maior na temperatura de 55 °C quando comparada às demais temperaturas analisadas. Desta forma, os adsorventes apresentaram maior capacidade dessorvida com o aumento da temperatura, tanto para LP (para 25 °C foi de 0,314 mg g⁻¹; para 45 °C foi de 0,337 mg g⁻¹ e para 55 °C foi 0,431 mg g⁻¹), quanto para LF (para 25 °C foi de 0,718 mg g⁻¹; para 45 °C foi de 1,644 mg g⁻¹ e para 55 °C foi 2,013 mg g⁻¹).

O mesmo comportamento foi reportado por Hoppen et al. (2019) na dessorção (85,21 mg g⁻¹ para 25 °C; 92,61 mg g⁻¹ para 45 °C e 93,68 mg g⁻¹ para 55 °C) do fármaco ácido acetilsalicílico em carvão ativado da casca de coco de babaçu em solução de água deionizada e metanol na proporção de 1:1 como regenerante.

Tabela 29 - Parâmetros termodinâmicos de dessorção do RB 5 para LP e LF.

Amostra	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	R ²	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
				25 °C	45 °C	55 °C
LP	-278,26	21,04	0,90	-55,79	-72,62	-71,03
LF	-104,21	20,49	0,93	-21,14	-22,92	-27,82

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Pela Tabela 29 pode-se constatar que os valores da entalpia (ΔH°) -278,26 kJ mol⁻¹ para LP e -104,21 kJ mol⁻¹ para LF indicaram reação exotérmica da dessorção, ou seja, o processo ocorreu com liberação de energia na forma de calor para ambos os adsorventes testados.

Os valores positivos de entropia (ΔS°) 21,04 J mol⁻¹ para LP e 20,49 J mol⁻¹ para LF, indicaram afinidade entre o adsorvato RB 5 e os adsorventes LP e LF.

Os valores do parâmetro energia livre de Gibbs (ΔG°) resultaram negativos, independente da temperatura ou adsorvente analisado, o que indica que o processo de dessorção ocorreu de forma espontânea e termodinamicamente favorável.

Hoppen et al. (2019) observaram um comportamento semelhante, com exceção da entropia (-3x10⁶ J mol⁻¹ e -64,97 J mol⁻¹), pois os autores descreveram a ocorrência de falta de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, o que gera menor velocidade da reação e agitação das moléculas.

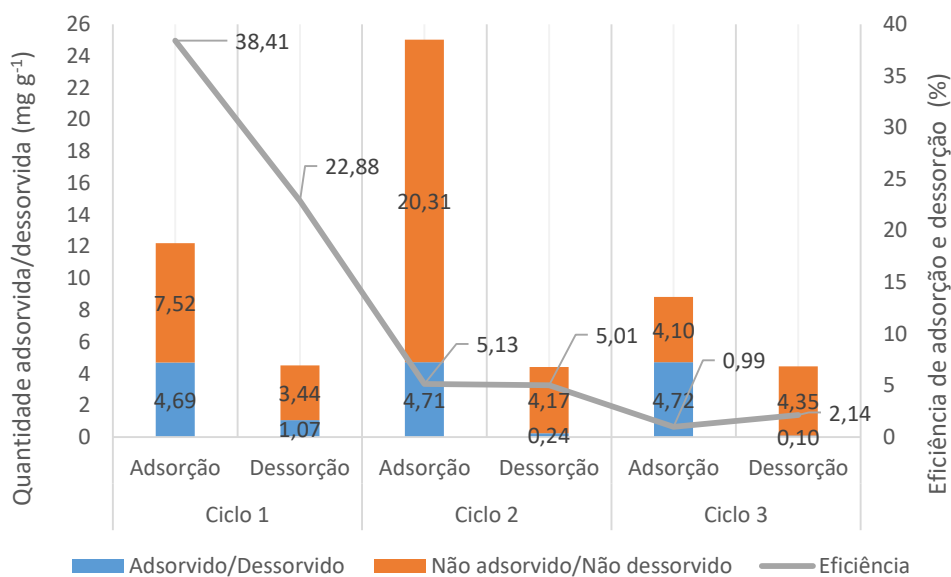
Li et al. (2016) obtiveram resultados da ocorrência de uma reação endotérmica (26,31 k J mol⁻¹) na dessorção de cádmio da turmalina e aumento da quantidade dessorvida em função do aumento da temperatura (2,75 mg g⁻¹ para 25 °C e 13,17 mg g⁻¹ para 35 °C). Os autores descreveram afinidade entre adsorvato e adsorvente e dessorção espontânea e termodinamicamente favorável (- 12,72 k J mol⁻¹). Os autores ainda afirmam que o aumento da temperatura favorece a dessorção, pois ocorre uma maior atividade nos sítios presentes no adsorvente.

Silva et al. (2016) constataram a presença de reação endotérmica (4,52 kJ mol⁻¹), e observaram a existência de afinidade entre adsorvato Remazol Brilliant Blue R e o adsorvente composto por lodo de lavanderia industrial (16,05 J mol⁻¹) e o processo de dessorção ocorreu de forma espontânea e termodinamicamente favorável.

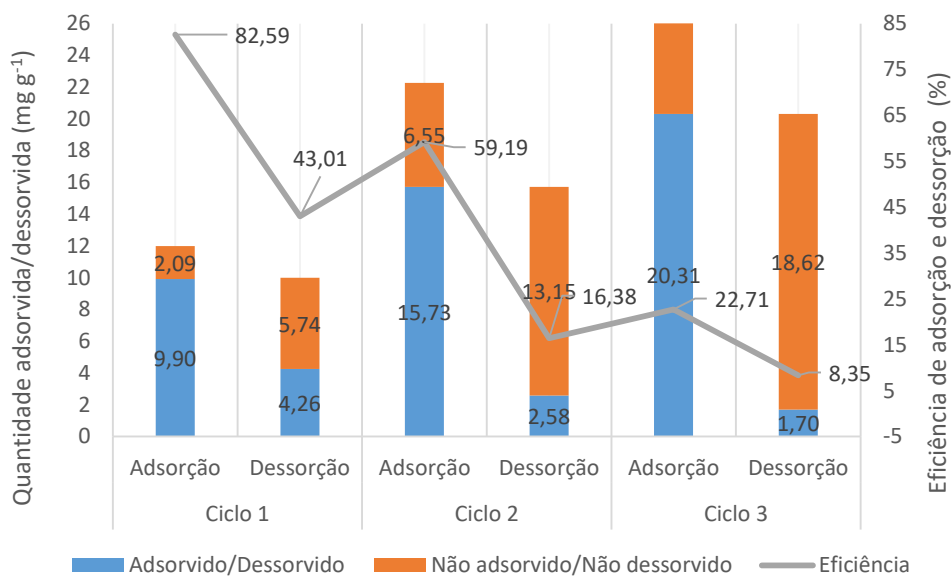
5.8 CICLOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Os resultados obtidos para ciclos de adsorção/dessorção podem ser visualizados na Figura 35.

Figura 35 - Ciclos de adsorção/dessorção do RB 5 para: a) LP e b) LF.



(a)



(b)

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Pode-se observar na Figura 35 que o lodo pirolisado teve adsorção de 38,41% para o primeiro ciclo, 5,13% para o segundo ciclo e 0,99% para o terceiro ciclo. Na dessorção, o LP teve 22,88% para o primeiro ciclo, 5,16% para o segundo ciclo e 2,14% para o terceiro ciclo. A adsorção do LF foi de 82,59% para o primeiro ciclo, 59,19% para o segundo ciclo e 22,71% para o terceiro ciclo; e na dessorção foi de 43,01%, 16,38% e 8,35% para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente.

É possível notar comportamento semelhante entre os adsorventes no 1º ciclo com capacidade alta de adsorção inicialmente devido aos sítios ativos. No entanto com o passar dos ciclos esta capacidade diminuiu, em consequência da menor dessorção. Neste sentido pode-se constatar que a ação dos regenerantes escolhidos não foi eficiente para os adsorventes estudados, pois não conseguiram quebrar as ligações presentes entre o adsorvente e o adsorvato.

Os percentuais médios de adsorção e dessorção foram de 14,84% e 10,06% para o LP e 54,83% e 22,58% para o LF, respectivamente. Estes percentuais podem indicar presença de ligações fortes, e em sua maioria irreversíveis e de natureza química, entre a molécula do RB 5 e o adsorvente, caracterizando a quimiossorção como já visto na discussão de cinética de adsorção (Seção 5.4).

Contudo, foi observado maior potencial de adsorção e dessorção do LF em comparação ao LP, principalmente no 3º ciclo em que foi verificado apenas 0,99% de adsorção e 2,14% de dessorção em comparação a 22,71% de adsorção e 8,35% de dessorção para o LF.

Ainda, vale ressaltar que para que ocorra regeneração de forma eficiente, o adsorvente deve apresentar tamanho de poro 3 a 6 vezes maior que a molécula do adsorvato (Tang et al., 2018) e nessa pesquisa o tamanho dos poros dos adsorventes (LP e LF) são três vezes maiores que a molécula do RB 5. No entanto, este diâmetro ainda não foi suficiente para manter a eficiência de dessorção, o que pode indicar a presença de ligações fortes, característica da quimiossorção, como já discutido na Seção 5.7.1.

Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) também notaram decréscimo da capacidade adsorptiva da quitosana no decorrer da realização dos oito ciclos e atribuíram o decréscimo à irreversibilidade da reação com solução de Remazol vermelho 3BS (100, 500 e 1500 mg L⁻¹) e água deionizada (pH 10) como regenerante da dessorção.

Park et al. (2019) realizaram cinco ciclos de adsorção/dessorção do corante catiônico (200 mg L⁻¹) Azul de metileno em solução regenerante de metanol e ácido acético e dos corantes aniônicos (100 mg L⁻¹) Laranja G e Vermelho do Congo em solução regenerante de metanol, em biocarvão do capim bravo (*Panicum virgatum* L.), produzido a partir da pirólise (600 °C e 900 °C). Os autores observaram adsorção superior a 85% do adsorvente pirolisado a

900 °C após quatro ciclos consecutivos, e indicaram sua utilização para remoção de corantes catiônicos. Para o carvão a 600 °C a adsorção no quarto ciclo foi aproximadamente 10%. Os autores afirmam que essa diferença se dá pelo carvão pirolisado a 900 °C ter maior área superficial e contribuir para o processo de adsorção-dessorção.

Momina, Mohammad e Isamil (2020) estudaram ciclos de adsorção/dessorção com o corante reativo Azul de metileno (50 mg L^{-1}) em bentonita como adsorvente, e obtiveram até 70% de dessorção ao final de sete ciclos consecutivos utilizando solução de ácido clorídrico como regenerante.

5.9 MECANISMO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

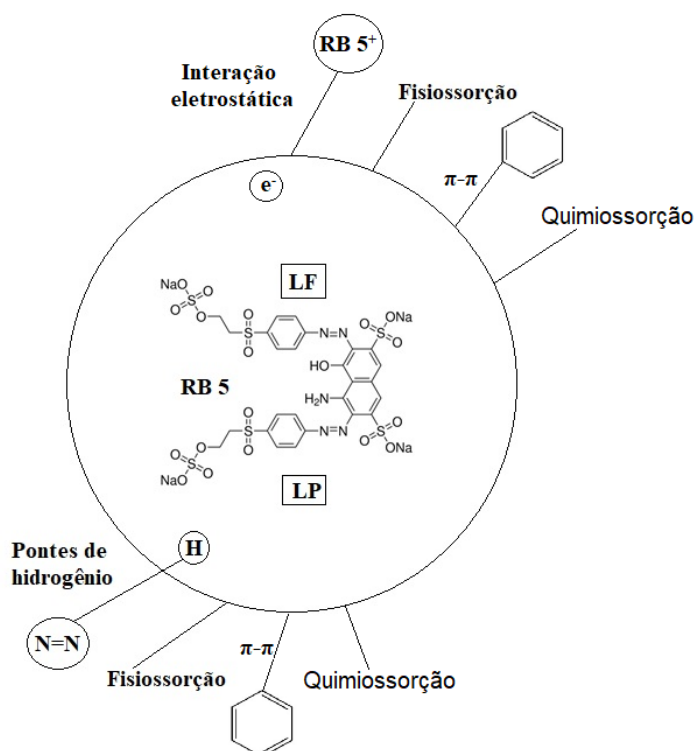
Com os resultados da caracterização dos adsorventes LP e LF, do adsorvato RB 5 e dos ensaios adsorptivos/dessorptivos, foi possível propor o mecanismo de adsorção e dessorção desta pesquisa.

Zóltowska-Aksamitowska et al. (2018) e Chen et al. (2019) reportaram os mecanismos de adsorção, sendo:

- presença de interação eletrostática entre os íons do adsorvato com os da superfície adsorvente seja positiva ou negativa, e se caso for neutra, a interação é do tipo dipolo-íon;
- presença de ligações de hidrogênio entre o adsorvente e o adsorvato;
- presença de interações hidrofóbicas, como Van der Waals ou π - π (π - π) e;
- ocorrência de vários grupos funcionais na superfície do adsorvente analisado, indicando a quimiossorção.

Para esta pesquisa, foi proposto o mecanismo de adsorção do corante RB 5 nas amostras do LP e LF (Figura 36), com base em Chen et al. (2019).

Figura 36 - Mecanismo de adsorção proposto do LP e LF para RB 5.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Segundo Tang et al. (2018) para um adsorvente ter boa capacidade adsorvativa, o diâmetro do poro deve ser de 1,7 a 3 vezes maior que o tamanho da molécula do adsorvato. Além disto, os autores ressaltam que para que haja regeneração do adsorvente, o diâmetro do poro deve ser de 3 a 6 vezes maior que a molécula do adsorvato.

Nesta pesquisa foram observadas as duas situações com boa capacidade de adsorção do carvão do lodo tendo em vista as dimensões da molécula do RB 5 (largura de 1,075 nm e comprimento 2,462 nm) adsorvida, e a possibilidade de regeneração. Quanto aos adsorventes, vale destacar que a análise textural indica área específica de 9,64 e 33,99 m² g⁻¹ para LP e LF, respectivamente; volume total de poros de 0,0280 cm³ g⁻¹ para LP e 0,0610 cm³ g⁻¹ para LF; e diâmetro de poros de 12,84 nm para LP e 8,14 nm para LF. De acordo com estes dados pode-se dizer que o diâmetro dos poros tanto para LP quanto para LF são três vezes maior que o tamanho da molécula de RB 5, o que possibilita a adsorção do corante.

Além disso, a capacidade de adsorção indica que pode ocorrer a adsorção física ou a difusão dos poros, conforme reportado por Chen et al. (2019). Levando em consideração as condições verificadas na condição ótima, o pH do lodo e do corante, o pH_{pcz} do lodo e o pKa do corante, é possível indicar ocorrência de interação eletrostática para o LF, pois o pH da

solução do corante foi 3,3, o pH_{pcz} do LF foi 5,65, e o pK_a da molécula do corante foi 6,0, possibilitando interação entre os elétrons do adsorvente e do adsorvato.

Ding et al. (2019) também indicaram adsorção por meio de interação eletrostática com amostras de lodo de esgoto para remoção de azul de metileno.

Na superfície das amostras do carvão do LP e LF pode ter ocorrido interação do tipo π - π , conforme reportado por Chen et al. (2019) devido à estrutura aromática presente na molécula do corante.

Outra análise que dá suporte para proposição do mecanismo de adsorção é o FTIR, com bandas que indicam grupos funcionais C – H, C = O e O – H para o RB 5. Para as amostras do LP e LF foram notadas bandas que indicam a presença de – OH, C \equiv N e alcenos.

Diante destas observações é possível afirmar que a quimiossorção e a fisiossorção exerceram influência no processo de adsorção, com destaque para a quimiossorção para ambos os adsorventes.

Mais especificamente, ocorreu o mecanismo de pontes de hidrogênio para LP, pois o pH_{pcz} do LP (7,27) resultou inferior ao pH da solução aquosa do RB 5 (11,7), o que sugere repulsão por serem ambas cargas negativas, e devido ao caráter aniônico do lodo. No entanto, o corante RB 5 se liga por meio de pontes de hidrogênio aos grupos hidroxilas presentes no lodo por ser do tipo azo (grupo funcional N=N).

Para o LF, o pH_{pcz} (5,65) resultou maior do que o pH da solução aquosa do RB 5 (3,3), o que indica presença de cargas opostas no sistema, sugerindo a interação eletrostática como principal mecanismo de adsorção.

Em relação ao processo de dessorção, como já discutido anteriormente, as ligações presentes entre adsorvato e adsorvente são fortes e na maioria das vezes irreversíveis, o que indica ocorrência da quimiossorção. Desta forma a dessorção foi prejudicada, pois provavelmente as moléculas do corante RB 5 preencheram os poros e se ligaram ao adsorvente. Além disto, não foi possível recuperar a capacidade de adsorção máxima de ambos os adsorventes, mesmo quando em contato com as soluções regenerantes.

Resultados similares foram obtidos por Moghaddam, Moghaddam e Arami (2010) na adsorção e dessorção do corante Vermelho ácido 119 em lodo de esgoto proveniente de leito de secagem e pirolizado a 700 °C. Os autores atribuíram a pouca dessorção do corante à presença de ligações fortes entre adsorvato e adsorvente, e reportaram que a reversibilidade da adsorção depende da existência de ligações fortes ou fracas entre a superfície do adsorvente e as moléculas do corante.

No entanto, é importante destacar a ocorrência do mecanismo de pontes de hidrogênio para ambos os adsorventes, pois foram observadas maiores quantidades dessorvidas com as soluções regenerantes água+etanol e água+metanol quando LP e LF saturados com RB 5 foram submetidos ao processo de dessorção, indicando interação intermolecular. O mesmo não foi verificado quando foram utilizadas soluções puras.

A força de interação intermolecular resultante provavelmente causou aumento na entropia e liberação de energia (reação exotérmica), corroborando com a termodinâmica de dessorção já discutida na Seção 5.7.3. O mesmo mecanismo foi observado por Magdalena et al. (2009) ao estudarem a dessorção do corante Remazol vermelho RB em zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão.

5.10 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

5.10.1 Análise estatística do tempo de saturação em coluna de leito fixo – Análise dos Efeitos das Variáveis e Significância dos Fatores

Na Tabela 30 é apresentado o delineamento experimental e a variável resposta quanto ao tempo de saturação da coluna de leito fixo (90%) com RB 5.

Tabela 30 - Delineamento experimental e variável resposta para análise em leito fixo.

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Descodificadas			Variável resposta	
	Q	Conc	M	Q (mL min ⁻¹)	Conc (mg L ⁻¹)	M (g)	Tempo de saturação 90% (min)	
							LP	LF
1	-1	-1	-1	3,2	19,1	0,33	23,95	74,36
2	+1	-1	-1	6,8	19,1	0,33	12,35	128,00
3	-1	+1	-1	3,2	30,9	0,33	34,80	60,29
4	+1	+1	-1	6,8	30,9	0,33	11,63	27,10
5	-1	-1	+1	3,2	19,1	0,80	31,55	189,39
6	+1	-1	+1	6,8	19,1	0,80	23,06	47,75
7	-1	+1	+1	3,2	30,9	0,80	58,56	101,03
8	+1	+1	+1	6,8	30,9	0,80	17,03	36,37
9	0	0	-1,681	5,0	25,0	0,21	25,93	26,41
10	0	0	1,681	5,0	25,0	1,00	38,86	106,65
11	0	-1,681	0	5,0	15,0	0,50	17,12	46,03
12	0	1,681	0	5,0	35,0	0,50	11,77	28,77
13	-1,681	0	0	2,0	25,0	0,50	33,42	139,91
14	1,681	0	0	8,0	25,0	0,50	9,56	29,40
15	0	0	0	5,0	25,0	0,50	29,45	37,62
16	0	0	0	5,0	25,0	0,50	32,82	42,91
17	0	0	0	5,0	25,0	0,50	36,82	42,91

Legenda: Q: vazão afluente; Conc: concentração RB 5; M: massa do adsorvente (lodo).

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Na Tabela 30 é possível observar o menor tempo de saturação no ensaio 14 (9,56 min) do LP ($8,0 \text{ mL min}^{-1}$; 25 mg L^{-1} ; $0,5 \text{ g}$) devido a maior vazão afluyente quando comparada a dos demais ensaios. Provavelmente a maior vazão afluyente contribuiu para que a saturação da massa do adsorvente ocorresse em menor tempo.

O maior tempo de saturação foi verificado no ensaio 5 (189,39 min) do LF com valores de vazão afluyente ($3,2 \text{ mL min}^{-1}$), concentração ($19,1 \text{ mg L}^{-1}$) e massa de lodo ($0,80 \text{ g}$) intermediários quando comparados aos níveis de variação.

Os efeitos estimados para o tempo de saturação para LP e LF são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Efeitos estimados para o tempo de saturação em leito fixo.

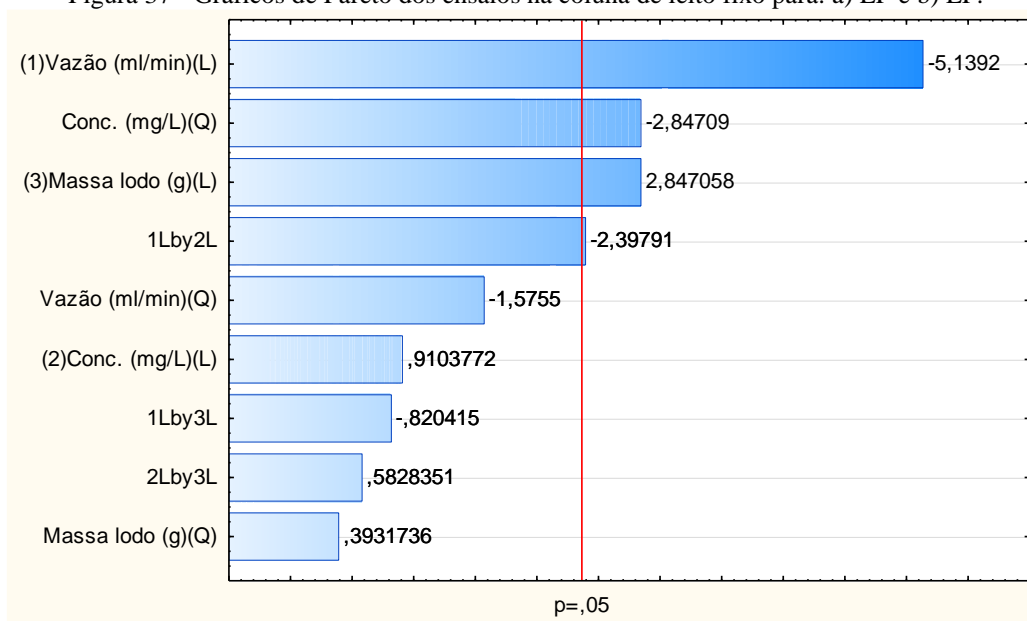
	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	t	p-valor	Erro Padrão ²
Lodo Pirolisado	Média/Intercepto	32,7362	3,7901	8,6373	0,00006	3,79008
	Vazão (L)	-18,2987	3,5606	-5,1392	0,00134	1,78031
	Vazão (Q)	-6,1769	3,9206	-1,5755	0,15914	1,96031
	Concentração (L)	3,2415	3,5606	0,9104	0,39289	1,78031
	Concentração (Q)	-11,1623	3,9206	-2,8471	0,02479	1,96031
	Massa (L)	10,1373	3,5606	2,8471	0,02479	1,78031
	Massa (Q)	1,5415	3,9206	0,3932	0,70589	1,96031
	Vazão x Concentração	-11,1533	4,6513	-2,3979	0,04761	2,32564
	Vazão x Massa	-3,8160	4,6513	-0,8204	0,43902	2,32564
	Concentração x Massa	2,7109	4,6513	0,5828	0,57829	2,32536
Lodo Funcionalizado	Média/Intercepto	39,9173	18,1593	2,1982	0,06390	18,1593
	Vazão (L)	-54,4419	17,0599	-3,1912	0,01525	8,5300
	Vazão (Q)	39,1754	18,7847	2,0855	0,07547	9,3924
	Concentração (L)	-35,7067	17,0599	-2,0930	0,07464	8,5300
	Concentração (Q)	5,7269	18,7847	0,3049	0,76933	9,3924
	Massa (L)	32,1840	17,0599	1,8865	0,10119	8,5300
	Massa (Q)	26,3442	18,7847	1,4024	0,20355	9,3924
	Vazão x Concentração	-2,4628	22,2855	-0,1105	0,91511	11,1428
	Vazão x Massa	-56,6875	22,2855	2,5437	0,03846	11,1428
	Concentração x Massa	3,8104	22,2855	0,1710	0,86908	11,1428

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

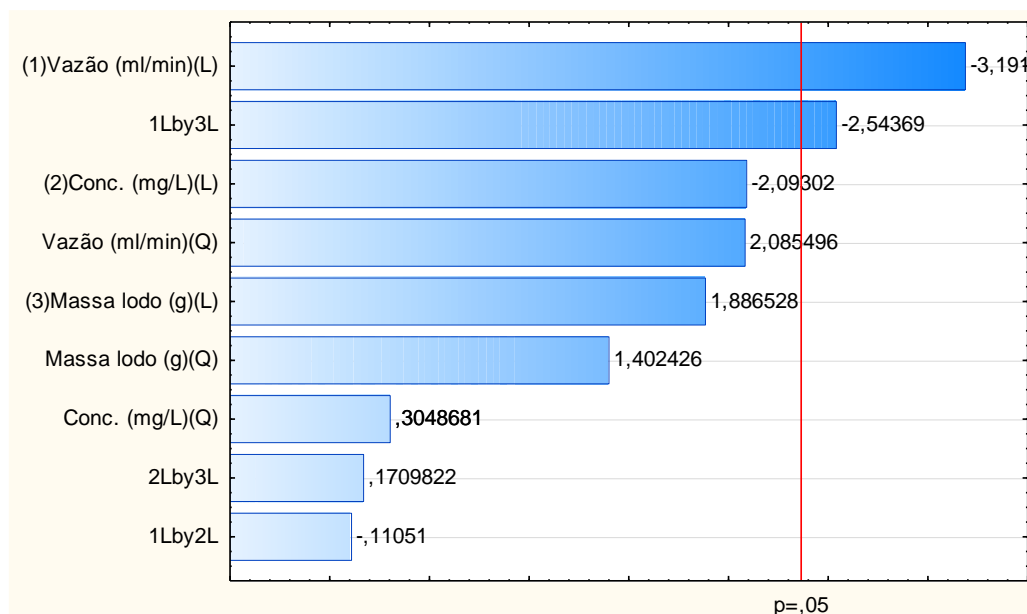
Na Tabela 31 são apresentados os parâmetros que exercem efeitos significativos ao nível de confiança 5% ($p\text{-valor} < 0,05$). Para LP estes parâmetros foram a vazão quadrática, a concentração quadrática, a massa de lodo linear, e interação entre a vazão linear e massa de lodo linear; e para LF estes parâmetros significativos foram vazão linear e a interação de vazão linear e massa de lodo linear.

Na Figura 37 são apresentados os gráficos de Pareto, nos quais é possível observar as variáveis significativas.

Figura 37 - Gráficos de Pareto dos ensaios na coluna de leito fixo para: a) LP e b) LF.



(a)



(b)

Legenda: Conc.: concentração RB 5 (mg L^{-1}).
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Pela Figura 37 com o gráfico de Pareto é possível corroborar a Tabela 31, na qual os valores significativos apresentados são os mesmos ilustrados no gráfico de Pareto.

No gráfico de Pareto podem ser visualizados os efeitos lineares, quadráticos e a interação das variáveis. As colunas horizontais representam cada variável e as colunas que ultrapassam a linha vertical vermelha ($p\text{-valor} > 0,05$) são significativas.

As análises de variância (ANOVA) para LP e LF são apresentadas na Tabela 32, sendo considerados apenas os fatores significativos.

Tabela 32 - Análise de variância (ANOVA) para os ensaios de coluna de leito fixo.

Variável resposta	Adsorvente	Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade (G)	Quadrado médio (QM)	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Tempo de saturação 90% (min)	LP	Regressão (modelo)	2074,45	4	518,61	11,86	3,74	3,17
		Resíduo	524,84	12	43,74			
		Total	2599,29	16				
	LF	Regressão (modelo)	16542,45	2	8271,225	5,75	3,74	1,54
		Resíduo	20150,09	14	1439,2921			
		Total	36692,54	16				

Legenda: F_{cal}= distribuição de Fisher calculada; F_{tab}= distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade. Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Na análise de variância é possível verificar a significância dos modelos de regressão, pois os valores de F_{cal} > F_{tab} tanto para LP quanto para LF. Na Tabela 33 podem ser visualizados os modelos codificados preditos para a saturação de 90%.

Tabela 33 - Modelos matemáticos e coeficientes de determinação (R²) dos modelos ajustados para os ensaios de coluna de leito fixo.

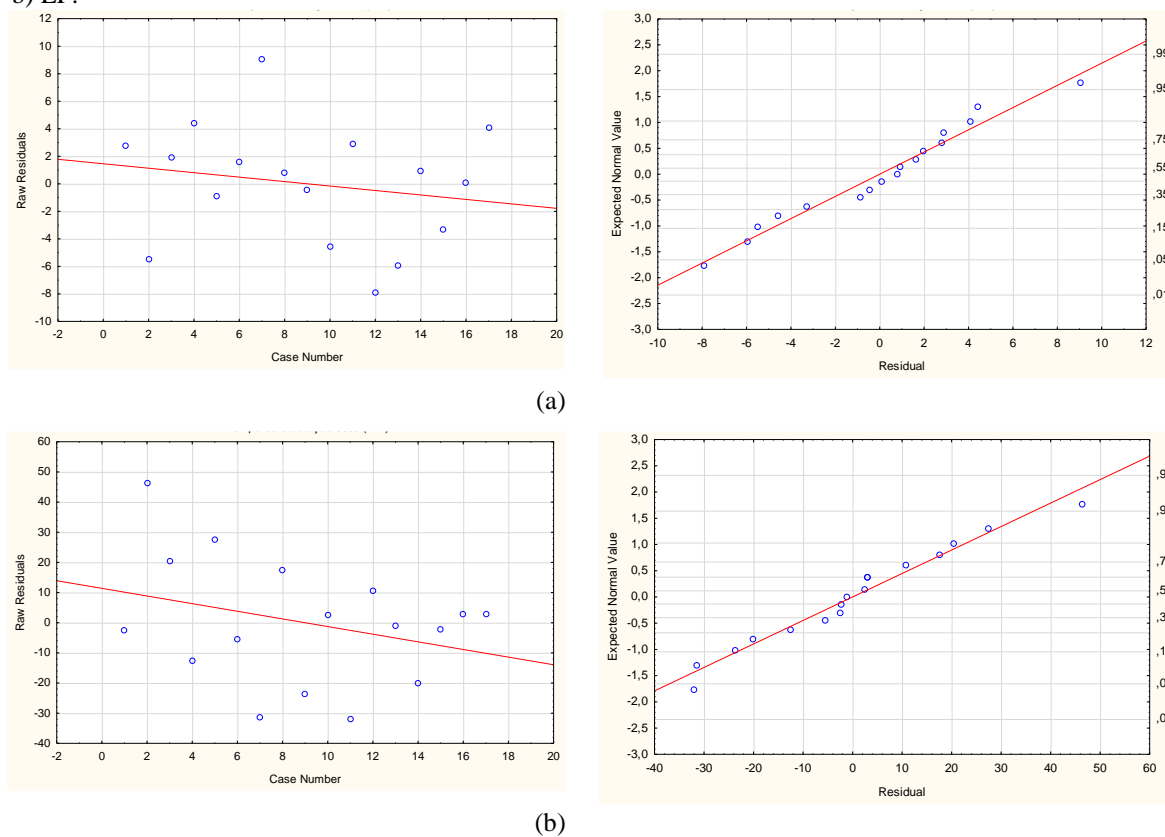
Material	Modelo de regressão	R ²
LP	30,45 – 9,15 (Q) – 5,05 (Conc) ² + 5,07 (M) – 5,58 (Q x Conc)	0,88
LF	68,52 – 27,22 (Q) -28,34 (Q x M)	0,81

Legenda: Q: vazão; Conc: concentração; M: massa do adsorvente. Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Na elaboração dos modelos estatísticos foram excluídos os parâmetros que não exerceram influência significativa na variável resposta. Os coeficientes de determinação (R²) resultaram em 0,88 para LP e 0,81 para LF.

A distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis respostas são apresentadas na Figura 38.

Figura 38 - Distribuição do resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal dos resíduos em função das variáveis respostas para a saturação em 90% dos ensaios de coluna de leito fixo para: a) LP e b) LF.

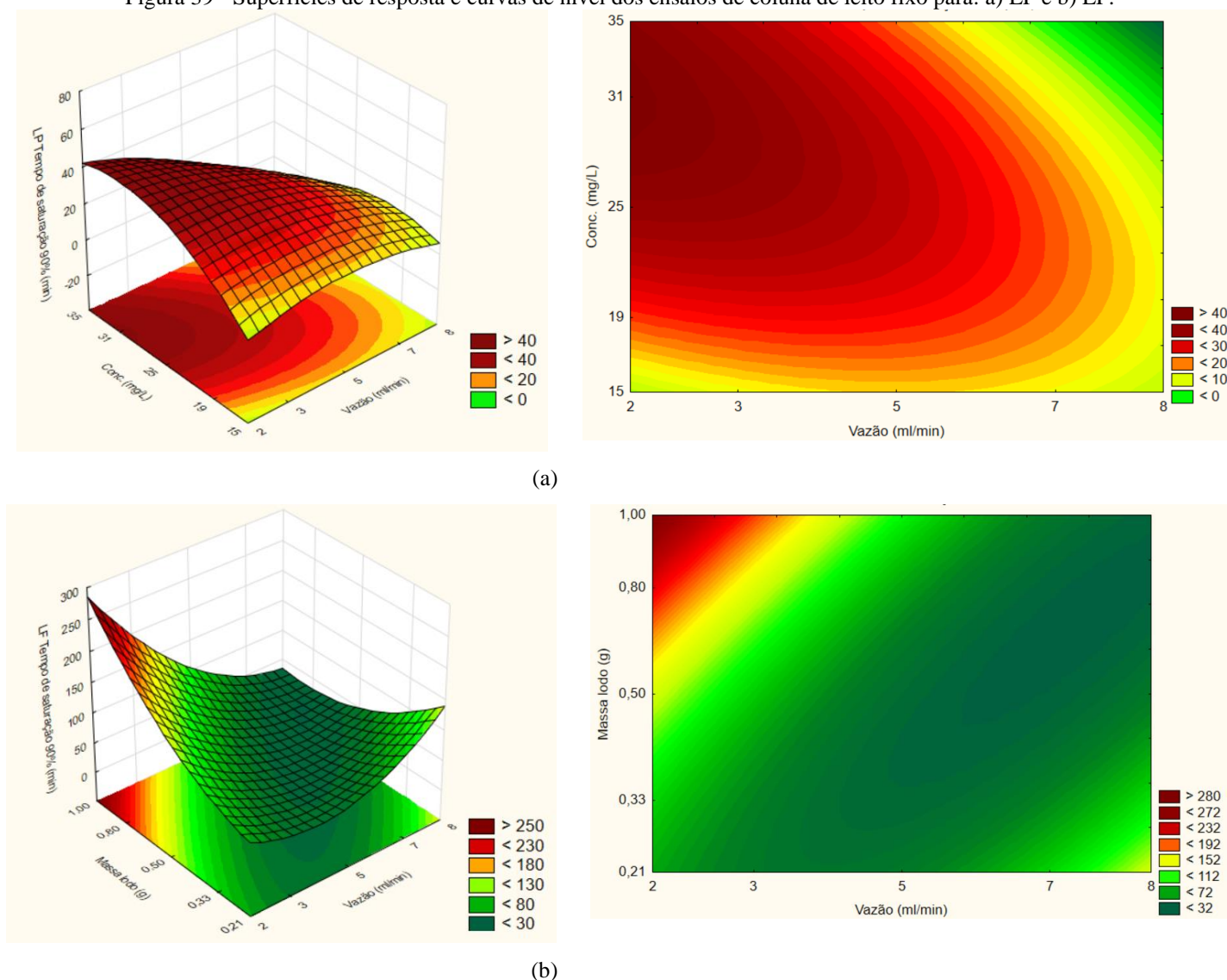


Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Na Figura 38 é possível notar a distribuição aleatória dos resíduos em função dos números de ensaios e a normalidade dos dados pelos pontos em torno da reta nos gráficos de normalidade, indicando o cumprimento das exigências do modelo estatístico.

Na Figura 39 são apresentadas as superfícies de resposta e as curvas de nível para o tempo de saturação em 90% nos ensaios de coluna de leito fixo.

Figura 39 - Superfícies de resposta e curvas de nível dos ensaios de coluna de leito fixo para: a) LP e b) LF.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

É possível constatar a existência de uma área de otimização para o tempo de saturação em 90% em minutos de ensaio para cada adsorvente. Para o LP esse tempo é maior quando utilizadas vazões e concentrações intermediárias (previamente estabelecidas no planejamento), como por exemplo em 40 min. Para o LF o tempo é maior quando utilizadas vazão baixa e maior massa, como por exemplo em 230 min. Esta diferença do tempo de saturação se dá principalmente pelo pré-tratamento de cada adsorvente, que pode modificar a capacidade adsortiva do material.

5.10.2 Validação dos modelos de regressão

Nas Figuras 40 e 41 pode ser visualizada a desejabilidade para cada adsorvente utilizado na coluna de leito fixo. A desejabilidade correlaciona os valores das variáveis respostas para seleção do ponto ótimo da vazão afluente (mL min^{-1}), concentração do RB 5 (mg L^{-1}) e massa do lodo (g) dentre os ensaios da coluna de leito fixo.

Figura 40 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do LP para obtenção da condição ótima para os ensaios na coluna de leito fixo.

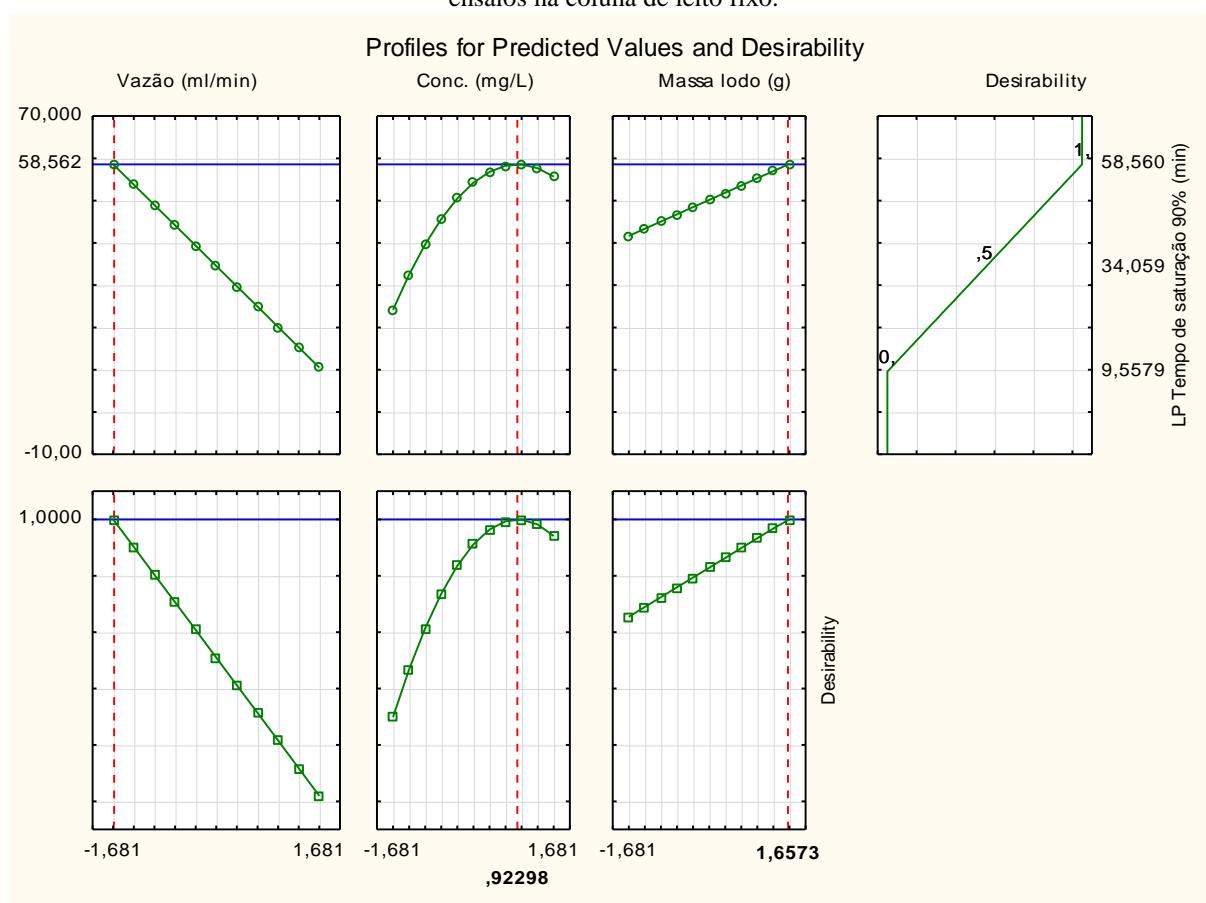
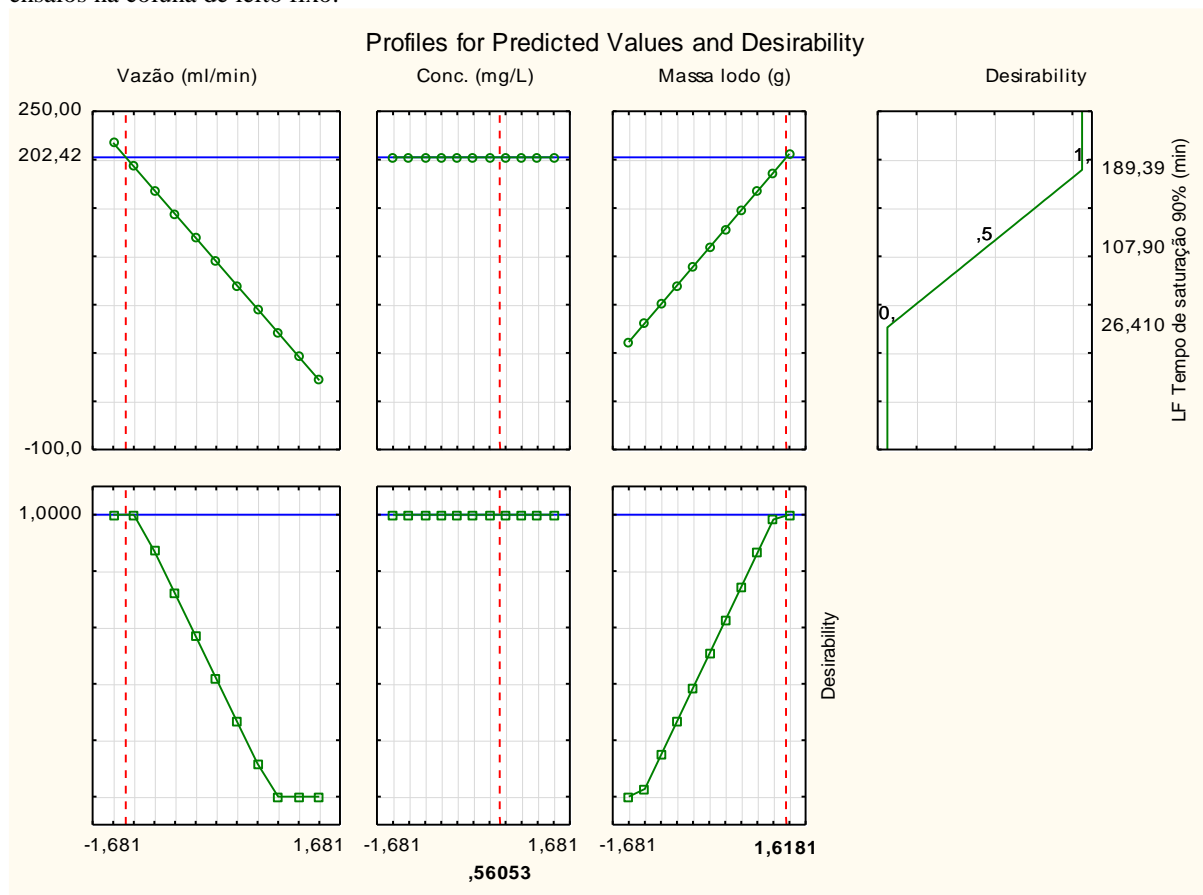


Figura 41 - Análise da desejabilidade do planejamento estatístico do LF para obtenção da condição ótima para os ensaios na coluna de leito fixo.



Legenda: Conc.: concentração.
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

A desejabilidade pode ser observada na Figura 40 para LP e na Figura 41 para LF. O conjunto de dados é representado pela cor verde, o ponto ótimo de cada variável pela cor azul e o ponto de melhor desempenho para todas as variáveis, ou seja, condição ótima é representada pela linha tracejada vermelha.

Desta forma as condições ótimas com valores decodificados obtidas para vazão afluente, concentração do RB 5 e massa do lodo foram: 2 mL min^{-1} , 30 mg L^{-1} e $0,99 \text{ g}$ para LP e 2 mL min^{-1} , 28 mg L^{-1} e $0,98 \text{ g}$ para LF.

Na Tabela 34 são apresentados os valores preditos calculados pelo modelo e os valores experimentais obtidos em laboratório.

Tabela 34 - Valores experimentais e preditos nos modelos de regressão para LP e LF nos ensaios de coluna de leito fixo no tempo de saturação de 90%.

Ensaio	Variáveis Descodificadas			Resposta calculada no modelo (min)	
	Q (ml min ⁻¹)	Conc. (mg L ⁻¹)	M (g)	[Valor experimental em min]	
				LP	LF
1	3,2	19,1	0,33	23,90 [23,90]	67,40 [74,36]
2	6,8	19,1	0,33	16,76 [12,35]	69,64 [128,00]
3	3,2	30,9	0,33	35,06 [34,80]	67,40 [60,29]
4	6,8	30,9	0,33	5,60 [11,63]	69,64 [27,10]
5	3,2	19,1	0,80	34,04 [31,55]	124,08 [189,39]
6	6,8	19,1	0,80	26,90 [23,06]	12,96 [47,75]
7	3,2	30,9	0,80	45,20 [58,56]	124,08 [101,03]
8	6,8	30,9	0,80	15,74 [17,03]	12,96 [36,37]
9	5,0	25,0	0,21	21,93 [25,93]	68,52 [26,41]
10	5,0	25,0	1,00	38,97 [38,86]	68,52 [106,65]
11	5,0	15,0	0,50	16,18 [17,12]	68,52 [46,03]
12	5,0	35,0	0,50	16,18 [11,77]	68,52 [28,77]
13	2,0	25,0	0,50	45,83 [33,42]	114,28 [139,91]
14	8,0	25,0	0,50	15,07 [9,56]	22,76 [29,40]
15	5,0	25,0	0,50	30,45 [29,45]	68,52 [37,62]
16	5,0	25,0	0,50	30,45 [32,82]	68,52 [42,91]
17	5,0	25,0	0,50	30,45 [36,82]	68,52 [42,91]
18*	3,2	19,1	0,33	58,59 [37,29]	-
19**	6,8	19,1	0,33	-	191,36 [142,33]

Legenda: Q: vazão; Conc: concentração; M: massa do adsorvente.

*Condição ótima obtida pela desejabilidade para LP; **Condição ótima obtida pela desejabilidade para LF; [Valor experimental encontrado em laboratório, anteriormente apresentado na Tabela 30]

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Os modelos preditos se aplicam a todo intervalo de variação, podendo prever qualquer resposta da combinação de valores neste intervalo, ou seja, pode prever o intervalo de vazão afluente de 2 a 8 mL min⁻¹, concentração do RB 5 de 15 a 35 mg L⁻¹ e massa do lodo de 0,21 a 1,00 g.

Os ensaios 18 e 19 correspondem às condições ótimas obtidas pela desejabilidade para o LP e LF, respectivamente. Nestes ensaios os valores preditos calculados pelo modelo foram de 58,59 min para LP e 191,36 min para LF, e os valores experimentais resultaram em 37,29 min para LP e 142,33 min para LF quando foi analisada a condição ótima em laboratório.

O desvio padrão normalizado (Δq_e) entre a eficiência experimental e a eficiência calculada pelo modelo foi de 15,27% para LP e 9,21% para LF. Para ambos os lodos os valores experimentais apresentam diferença quando comparados aos preditos, o que pode ser explicado pela sensibilidade do ensaio em coluna, principalmente ao que está relacionado as anomalias hidrodinâmicas, tais como zonas mortas e caminhos preferenciais.

5.11 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL APLICADO A CONDIÇÃO ÓTIMA EM BATELADA E EM FLUXO CONTÍNUO

Na Tabela 35 e na Tabela 36 são apresentados os resultados para o tratamento do efluente têxtil coletado e fortificado com RB 5 submetidos às condições ótimas de LP e LF nos ensaios em batelada e em fluxo contínuo, respectivamente.

Tabela 35 - Resultados das análises do efluente têxtil e efluente têxtil + RB 5, realizadas antes e após a adsorção com LP e LF em batelada.

Efluente têxtil real coletado			
Parâmetros	Bruto	LP	LF
pH	7,52	-	-
DQO bruta (mg L ⁻¹)	97,38	69,48	53,04
DQO solúvel (mg L ⁻¹)	15,05	0,00	0,00
Condutividade (mS cm ⁻¹)	2,12	2,91	2,60
Turbidez (UNT)	11,90	0,22	0,06
Alcalidade total (mg L ⁻¹)	220,87	240,95	116,02
Ácidos voláteis (mg L ⁻¹)	33,80	65,54	112,66
Remoção de cor (%)	-	98,08	96,15
Efluente têxtil real coletado + RB 5			
Parâmetros	Bruto	LP	LF
pH	7,68	-	-
DQO bruta (mg L ⁻¹)	83,79	17,80	5,21
DQO solúvel (mg L ⁻¹)	10,65	0,00	0,00
Condutividade (mS cm ⁻¹)	1,89	2,60	2,59
Turbidez (UNT)	6,71	0,19	0,02
Alcalidade (mg L ⁻¹)	220,87	148,48	142,79
Ácidos voláteis (mg L ⁻¹)	38,89	62,72	116,34
Remoção do RB 5 (%)	-	95,00	95,48

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Tabela 36 - Resultados das análises do efluente têxtil e efluente têxtil + RB 5, realizadas antes e após a adsorção com LP e LF em fluxo contínuo.

Efluente têxtil real coletado			
Parâmetros	Bruto	LP	LF
pH	7,52	-	-
DQO bruta (mg L ⁻¹)	97,38	29,52	42,35
DQO solúvel (mg L ⁻¹)	15,05	0,00	0,00
Condutividade (mS cm ⁻¹)	2,12	1,80	1,90
Turbidez (UNT)	11,90	6,00	0,02
Alcalidade total (mg L ⁻¹)	220,87	138,33	42,39
Ácidos voláteis (mg L ⁻¹)	33,80	76,91	77,88
Remoção de cor (%)	-	73,08	94,23
Efluente têxtil real coletado + RB 5			
Parâmetros	Bruto	LP	LF
pH	7,68	-	-
DQO bruta (mg L ⁻¹)	83,79	10,00	3,84
DQO solúvel (mg L ⁻¹)	10,65	0,00	0,00
Condutividade (mS cm ⁻¹)	1,89	1,78	1,69
Turbidez (UNT)	6,71	3,21	0,02
Alcalidade (mg L ⁻¹)	220,87	158,41	51,31
Ácidos voláteis (mg L ⁻¹)	38,89	89,15	81,78
Remoção do RB 5 (%)	-	51,98	49,23

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Nas Tabelas 35 e 36 pode-se observar melhoria na qualidade dos parâmetros do efluente analisado tanto para LP quanto para LF nos diferentes tratamentos. Quanto ao pH final de cada tratamento, ele não foi contemplado, pois para realizar a condição ótima é feito seu ajuste, ou seja, pH básico para LP e pH ácido LF (e assim foram mantidos até o final do ensaio).

Os melhores resultados para remoção de cor (98,08% para LP e 96,15 para LF) e do RB 5 (95,00% para LP e 95,48 para LF) foram obtidos nos ensaios em batelada quando comparados aos da coluna de leito fixo, o que pode ser explicado pela coluna de leito fixo ocorrer a saturação, pois o fluxo de efluente é contínuo, logo, satura mais rápido.

Ozdemir et al. (2009) utilizaram como adsorvente em coluna de leito fixo zeólita modificada por surfactante, para remover cor de efluente têxtil e obtiveram eficiência de 82%.

Lima, Klein e Dotto (2017) utilizaram como adsorvente dois materiais preparados a partir da palha do milho, o primeiro consistia na palha *in natura* em pó, e o segundo a palha em pó modificada por ultrassom. Os autores aplicaram esses adsorventes no tratamento de efluente têxtil em batelada e obtiveram remoção de cor de 65% para a palha *in natura* e 92% para a palha modificada.

Ribas et al. (2016) avaliaram a utilização de carvão ativado produzido a partir do caroço de pêssego aplicado na adsorção em batelada para o tratamento de efluente têxtil sintético e obtiveram uma eficiência de remoção de cor de 95%.

Vargas et al. (2019) encontraram 85% de remoção de cor no estudo da adsorção com carvão ativado de fibra de sisal no tratamento de efluente têxtil sintético, e diante dessa eficiência, os autores afirmaram que o adsorvente alternativo utilizado apresentou boa capacidade de adsorção.

Já para os valores de DQO e condutividade, eles foram melhores para os ensaios da coluna de leito fixo, pois o leito adsorvente interage com o meio e adsorve a matéria orgânica presente no efluente, bem como os sais dissolvidos.

Nopkhuntod, Dararat e Yimrattanabovorn (2012) avaliaram a aplicação de xisto como adsorvente em coluna de leito fixo para o tratamento de efluente têxteis e obtiveram remoções de 97% para DQO e 90% para cor.

Ainda vale destacar a existência de outros tipos de tratamentos. Segundo Torres et al. (2019) foi possível remover cerca de 70% de cor do efluente têxtil real aplicando os processos de coagulação e floculação. E ainda Hussain et al. (2018) obtiveram 81% de remoção de DQO tratando efluente de indústria têxtil em sistema de *wetlands* com fluxo vertical em escala piloto. Em contrapartida os resultados encontrados nessa pesquisa se mostram mais satisfatórios, pois o tratamento com adsorção em batelada alcançou até 98% de remoção de cor e 93% na remoção de DQO. E o tratamento em fluxo contínuo 94% de remoção de cor e 95% na remoção de DQO.

Dentro deste contexto vale destacar que a adsorção proposta (seja ela batelada ou contínua) melhora significativamente a qualidade do efluente quando comparado ao efluente bruto, indicando o potencial dos adsorventes alternativos LP e LF nas condições estudadas.

6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa, foi possível concluir que:

Os adsorventes alternativos propostos LP e LF foram caracterizados com propriedades mesoporosas, apresentando teores de umidade, material volátil e de cinzas e valor de massa específica real, que podem ter contribuído para a adsorção do corante RB 5, principalmente quando submetidos a tratamento térmico seguido de tratamento químico.

Foi observada redução do pH de 5,69 nas amostras do LI, para 4,50 nas amostras do LP e para 4,31 nas amostras do LF, em função do tratamento químico realizado com HNO₃. Os valores do pH_{pcz} foram de 7,13 para LI, 7,27 para LP e 5,65 para LF.

Os grupos funcionais obtidos pelo FTIR para o RB 5 resultaram em bandas que indicam os estiramentos C – H, C = O e O – H. Nas amostras do LP e LF foram notadas bandas que indicam a presença de – OH, C ≡ N e alcenos. O adsorvente LF apresentou maior quantidade de grupos ácidos na análise do método de Boehm, reforçando o efeito da funcionalização nos adsorventes.

Em relação à superfície dos materiais foi possível constatar a presença de fendas e cavidades em suas estruturas pela análise da MEV, o que pode ter favorecido a adsorção pela retenção do adsorvato nesta superfície irregular.

A presença de elementos químicos como quartzo, calcita, óxido de praseodímio, bornite, óxido de urânio e fluorita puderam ser identificadas nas amostras dos adsorventes foi por meio da análise de DRX. E para as análises termogravimétrica e térmica diferencial foi verificada a perda de massa conforme o aumento da temperatura para os adsorventes estudados.

Para a análise de porosimetria de mercúrio o maior volume intrudido foi para LF, o que corrobora com as demais análises apresentadas evidenciando maior volume de poros quando o adsorvente foi submetido ao tratamento térmico e químico. Ainda é importante destacar que para a análise de metais realizada, as concentrações estão dentro dos limites estabelecidos pela Conama 460/2013.

Na análise textural foram obtidas características de mesoporosidade para os adsorventes estudados e ainda é válido ressaltar que a funcionalização contribuiu para o aumento de 3,5 vezes da área específica e 2,18 vezes do volume dos poros.

Quando comparado o tamanho da molécula do corante estudado (RB 5) e a porosidade dos adsorventes (LP e LF) foi possível notar favorecimento do processo de adsorção, com os poros maiores dos adsorventes que comportam a molécula do adsorvato.

O aumento da capacidade de adsorção foi verificado com a realização do tratamento térmico e químico, uma vez que a remoção do corante foi de até 69% para LP e de até 99% para LF.

Nos ajustes cinéticos para adsorção para ambos os adsorventes, LP e LF, pode-se constatar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do planejamento experimental. Nos ensaios foram obtidos pontos de equilíbrio de 360 minutos para o LP e 240 minutos para LF. A quantidade máxima adsorvida do RB 5 foi de 1,693 mg g⁻¹ em pH 10,0, temperatura de 36,1 °C e massa de lodo de 0,10 g pelo LP (R² igual 0,92). Para o LF (R² igual 0,95) a quantidade máxima adsorvida foi de 2,796 mg g⁻¹ em pH 10,0, temperatura de 53,9 °C e massa de lodo de 0,20 g.

No DCCR foi possível obter as variáveis significativas do processo de adsorção em batelada, sendo pH quadrático e massa linear para LP, e pH linear e massa linear para LF, bem como modelos de regressão para remoção do RB 5 com estes adsorventes. Pelo ensaio da desejabilidade foi obtida a condição ótima para o lodo pirolisado com pH 11,7, temperatura de 42,6 °C e massa de lodo de 0,21 g, e para o lodo funcionalizado com pH 3,3, temperatura de 51,3 °C e massa de lodo 0,21 g.

Ainda para os ajustes dos modelos de equilíbrio de adsorção foi possível verificar a quantidade máxima adsorvida para o LP de 14,53 mg g⁻¹ pelo ajuste do modelo Sigmóide e de 8,52 mg g⁻¹ para LF pelo ajuste do modelo de Wu. Estes modelos foram aplicados devido ao comportamento da curva ser caracterizado pela variação consecutiva dos pontos de máximo e mínimo. A adsorção ocorreu de forma exotérmica (adsorção física) para o LP e de forma endotérmica (adsorção química) para o LF, e de forma espontânea e termodinamicamente favorável para ambos os adsorventes. O aumento da temperatura proporcionou maior adsorção do corante RB 5 devido a ativação da superfície do do adsorvente e aumento no tamanho do poro.

Nos ensaios de dessorção foram utilizadas soluções regenerantes de metanol 50% para LP e etanol 50% para LF em água destilada. A quantidade máxima dessorvida foi maior para LF (1,233 mg g⁻¹), e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou para ambos os adsorventes (R² de 0,83 para LP e 0,92 para LF). Quanto às isotermas de dessorção, a que melhor se ajustou foi a de Langmuir com R² de 0,75 para LP (0,348 mg g⁻¹) e 0,63 para LF (0,660 mg g⁻¹).

A dessorção do RB 5 ocorreu de forma exotérmica (adsorção física) para ambos os adsorventes e de forma espontânea e termodinamicamente favorável para ambos os adsorventes.

Nos ciclos de adsorção/dessorção observou-se inicialmente boa capacidade de adsorção dos adsorventes, que foi diminuindo consideravelmente no decorrer dos ciclos realizados provavelmente devido à baixa dessorção, podendo ser explicada pela presença de ligações fortes entre o adsorvente e o adsorvato. Ao término da realização de três ciclos o LP teve adsorção de 0,99% e dessorção de 2,14%; e LF teve adsorção de 22,71% e dessorção de 8,35%.

Quanto ao mecanismo de adsorção para LP foi proposto especificamente que o processo de adsorção ocorreu principalmente por pontes de hidrogênio e para LF por interação eletrostática. Contudo, tanto a quimiossorção quanto a fisiossorção podem influenciar no processo. Em relação ao mecanismo de dessorção pode-se destacar que a quimiossorção estava presente para ambos os adsorventes, bem como a ocorrência de pontes de hidrogênio.

Para os ensaios de coluna de leito fixo as variáveis significativas para LP foram vazão quadrática, a concentração de RB quadrática, a massa de lodo linear, e interação entre a vazão linear e massa de lodo linear. As variáveis significativas para LF foram vazão linear e a interação de vazão linear e massa de lodo linear.

As condições ótimas obtidas para vazão afluente, concentração do RB 5 e massa do lodo foram: 2 mL min^{-1} , 30 mg L^{-1} e $0,99 \text{ g}$ para LP e 2 mL min^{-1} , 28 mg L^{-1} e $0,98 \text{ g}$ para LF. E os modelos de regressão puderam ser validados para os intervalos estudados com R^2 de 0,88 para LP e 0,81 para LF.

Ainda foram tratados efluente real e efluente real fortificado com RB 5 nas condições ótimas obtidas nos ensaios de batelada e fluxo contínuo, e foi possível verificar que a adsorção melhora significativamente a qualidade do efluente quando comparado ao bruto coletado.

Por fim foi possível verificar que o lodo de esgoto, previamente pirolisado e funcionalizado, tem capacidade adsortiva e dessortiva na remoção do corante Preto Reativo 5 nas condições analisadas.

São sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar o processo de adsorção/dessorção do corante RB 5 utilizando outros materiais adsorventes, como por exemplo lodo após secagem em ETE, lodo aeróbio, lodo de indústria têxtil, dentre outros;
- Analisar a capacidade adsortiva/dessortiva dos adsorventes propostos (LP e LF) no tratamento de outros tipos de corantes e em combinações de corantes;
- Avaliar a toxicidade do efluente antes e após as etapas de adsorção e dessorção;
- Analisar efluente têxtil bruto para verificar principalmente a remoção de cor;

- Realizar ensaios de dessorção e dos ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo;
- Realizar análises de caracterização do lodo antes e após a dessorção no processo em batelada e fluxo contínuo e;
- Estudar a possibilidade de incorporação do lodo saturado em bloco cerâmico e pavimentação asfáltica para fins de aproveitamento deste resíduo.

REFERÊNCIAS

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção.. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em: set. 2019.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298-303, 2010.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 5, p. 1628-1633, 2010.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, 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.

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.

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.

BARRON-ZAMBRANO, J.; SZYGULA, A.; RUIZ, M.; SASTRE, A. M.; GUIBAL, E. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: Column studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2669-2675, 2010.

BAUMAN, R. P. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., p. 14, 1972.

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 10004:2004**. Resíduos sólidos – Classificação.

BRASIL, J. L.; EV, R. R.; MILCHAREK, C. D.; MARTINS, L. C.; PAVAN, F. A.; SANTOS JÚNIOR, A. A.; DIAS, S. L. P.; DUPONT, J.; NOREÑA, C. P. Z.; LIMA, E. C. Statistical Design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr (VI) biosorption on Araucaria angustifolia wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 143-153, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados** 2016. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.html>>. Acesso em 12abr. 2019.

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.

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 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, A 297, p. 1–6, 2007.

CHEN, S.; QIN, C.; WANG, T.; CHEN, F.; LI, X.; HOU, H.; ZHOU, M. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk bichar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 62-74. 2019.

CHOI, K.; KIM, S.; KIM, S. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 38-43, 2008.

CITADIN, T. F.; CECHINEL, M. A. P. Dessorção de corante Remazol Azul RR de bagaço de uva: recuperação do corante e reuso do biossorbente. **Engenharia Química**, 2018.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 460, de 30 de dezembro de 2013**.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC Press LLC, p. 190, 1998.

CORREIA, J.; MENDONÇA, A. R. V.; SOUZA, S. M. A. G. U.; VALLE, J. A. B. Adsorbents made from textile scraps: preparation, characterization and application for removal of reactive dye. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, p. 839-853, 2018.

COUTO JUNIOR, O. M.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A.; BARROS, M. A. S. D. Effect solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, p. 68-77, 2015.

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.

DANESHVAR, E.; VAZIRZADEH, A.; NIAZI, A.; KOUSHA, M.; NAUSHAD, M.; BHATNAGAR, A. Desorption of Methylene blue dye from brown macroalgae: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 152, p. 443-453, maio 2017.

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.

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.

DESA, A. L.; HAIROM, N. H. H.; NG, L. Y.; NG, C. Y.; AHMAD, M. K.; MOHAMMAD, A. W. Industrial textile wastewater treatment via membrane photocatalytic reactor (MPR) in the presence of ZnO-PEG nanoparticles and tight ultrafiltration. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, 2019.

DILLALO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, New York, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.

DING, X.; CHEN, H.; YANG, Q.; WEI, J.; WEI, D. Effect of sludge property on the synthesis, characterization and sorption performance of sludge-based biochar. **Bioresource Technology Report**, v. 7, 2019.

DONNAPERNA, L.; DUCLAUX, L.; GADIOU, R.; HIRN, M. P.; MERLI, C.; PIETRELLI, L. Comparison of adsorption of Remazol Black and Acid Red on microporous activated carbon felt. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, p. 275-284, 2009.

DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F. K. Methylene blue adsorption on active carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p.77-85, mar. 2011.

FALLAVENA, V.; ABREU, C.; INÁCIO, T. D.; PIRES, M.; AZEVEDO, C. M. N.; FERNANDES, I. D.; FERRET, L. S.; TARAZONA, M. R. M. Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 859-864, 2013.

FLORENTINO, H. O.; BISCARO, A. F. V.; PASSOS, J. R. S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica – AME. **Revista Brasileira de Biometria**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.

FONTS, 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.

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.

FRAGA, T. J. M.; SOUZA, Z. S. B.; FRAGA, D. M. S. M.; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. L.; GHISLANDI, M. G.; SOBRINHO, M. A. M. Comparative approach towards the adsorption of Reactive Black 5 and Methylene Blue by n-layer graphene oxide and its amino-functionalized derivate. **Adsorption**, v. 26, p. 283-301, 2020.

FRANCISCON, E.; GROSSMAN, M. J.; 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.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zournal Physikal Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1907.

GEANKOPLIS C.J., **Transport Processes and Unit Operations**, 3rd ed., PTR Prentice Hall, USA, 1993.

GEETHAKARTHI, A.; PHANIKUMAR, B. R. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. **International Journal Environmental Science Technology**, v. 8, n. 3, p. 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.

GOMES DE MORAES, S.; SANCHES FREIRE, R.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.

GONTIJO, L. C.; GOMES, L. L.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparation and Characterization of activated carbon from bahia coconut shell. **In: The European Carbon Conference - Carbon'96**, 1996, Newcastle - UK. The British Carbon Group- Extended Abstracts, v. 2. p. 451-452, 1996.

GREGG, S. J.; SING., K. S. W. **Adsorption Surface Area and Porosity**. 2 ed, London, p. 371, 1982.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

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**, v. 194, p. 214–224, 2015.

HANRAHAN, G.; LU, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 36, n. 3-4, p. 141-151, dez. 2006.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999.

HO, Y.; MCKAY, G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. **Process biochemistry**, v. 38, n. 7, p. 1047-1061, 2003.

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

HO, Y. Review of second-order models for adsorptions systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

HOPPEN, M. I.; CARVALHO, K. Q.; FERREIRA, R. C.; PASSIG, F. H.; PEREIRA, I. C.; RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; LENZI, M. K.; BOTTINI, R. C. R. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

HUANG, G.; SHI, J. X.; LANGRISH, T. A. G. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2, p. 434-439, 2009.

HUANG, S.; WANG, T.; CHEN, K.; MEI, M.; LIU, J.; LI, J. Engineered biochar derived from food waste digestate for activation of peroxydisulfate to remove organic pollutants. **Waste Management**, [s.l.], v. 107, p. 211-218, abr. 2020.

HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806-819, 2018.

HUSSAIN, Z.; ARSLAN, M.; MALIK, M. H.; MOHSIN, M.; IQBAL, S.; AFZAL, M. Treatment of the textile industry effluent in a pilot-scale vertical flow constructed wetland system augmented with bacterial endophytes. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 645, p. 966-973, dez. 2018. Elsevier BV.

IP, A. W, M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 337, n. 1, p.32-38, set. 2009.

JIN, J.; LIN, Y.; ZHANG, J.; WU, S.; CAO, Y.; LIANG, P.; ZHANG, J.; WONG, M. H.; WANG, M.; SHAN, S.; CHRISTIE, P. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. **Journal Hazardous Materials**, v. 320. p. 417-426, 2016.

JINDAROM, C.; MEEYOO, V.; KITTYANAN, B.; RIRKSOMBOON, T.; ANGSUNVIGIT, P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 239-246, 2007.

KAÇAN, E.; KÜTAHYALı, C. Adsorption of strontium from aqueous solution using activated carbon produced from textile sewage sludges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 149-157, 2012.

KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 116-123. 2012.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, p. 22-26. 2012.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. Ch. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. **Chemical Engineering Journal**, n. 189–190, p. 148-159, 2012.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; DELIYANNI, E. A. Oxidation time effect of activated carbons for drug adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 234, p. 491-499, 2013.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 333-364, 2014.

KYZAS, G.Z.; LAZARIDIS, N. K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, n. 248, n. 1, p. 327–336, 2014.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A. Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 97, p. 135 - 144, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, Vol. 25, Nº1, p. 78–82, 2002.

KUO, C.Y., WU, C.H., WU, J.Y. Adsorption of directdyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, **Journal Colloid Interface Science**, v. 327, p. 308-315, 2008.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LI, W. H.; YUE, Q. Y.; GAO, B. Y.; MA, Z. H.; LI, Y. J.; ZHAO, H. X. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 320-327, 2011.

LI, N.; LI, X.; WANG, C.; SHI, X.; LIU, J. Desorption of Cd(II) from tourmaline at acidic conditions: kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.30-36, mar. 2016.

LI, Z.; SELLAOUIU, L.; DOTTO, G. L.; LAMINE, A. B.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; HANAFY, H.; BELMABROUK, H.; SCHADECK NETTO, M.; ERTO, A. Interpretation of the model adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan/polyamide nanofibers via advanced statistical physics model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 165-170, 2019.

LIMA, D. R.; KLEIN, L.; DOTTO, G. L. Application of ultrasound modified corn straw as adsorbent for malachite green removal from synthetic and real effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 24, n. 26, p. 21484-21495, 26 jul. 2017.

LIU, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 320, p. 275-278, 2008.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, 4, p. 670-673, 2004.

LU, X.; LIU, L.; LIU, R. CHEN, J. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: a case study. **Desalination**, v. 258, p. 229-232, 2010.

MACHADO, C. R. A.; SAGGIORO, E. M.; LEITE E SILVA, Y. G.; PEREIRA; L. P. S.; CAMPOS, J. C. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. **Revista Ambiente e Água**, v. 10, nº 4, p. 915-927, 2015.

MADEROVA, Z.; BALDIKOVA, E.; POSPISKOVA, K.; SAFARIK, I.; SAFARIKOVA, M. Removal of dyes by adsorption on magnetically modified activated Sludge. **International Journal Environmental Science Technology**, v. 13, p. 1653-1664, 2016.

MAGDALENA, C. P.; CUNICO, P.; CARVALHO, T.; FUNGARO, D. A. Adsorção de remazol vermelho RB sobre cinzas de carvão: estudos cinéticos e de equilíbrio. **In: Safety, Health and Environmental World Congress (SHEWC 2009)**, 2009, Mongaguá-SP. Adsorção de remazol vermelho RB sobre cinzas de carvão: estudos cinéticos e de equilíbrio, 2009.

MAHJOUB, 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, n. 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.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2001.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; PETER, H. **Unit Operations Of Chemical Engineering**. 5^o ed. Editora McGraw-Hill International, p. 1154, 1993.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, McGraw-Hill International Ed., 6ed., 2011.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wasterwaters**. 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, p. 1467-1482, 2013.

MENDOZA-CARRASCO, R.; CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; GÓMEZ-SERRANO, V. Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution. **Journal of environmental management**, v. 181, p. 522-535, 2016.

MOGHADDAM, S. S.; MOGHADDAM, A. M. R.; e ARAMI, M. A comparative study of acid red 119 dye adsorption onto dried sewage sludge ash: isotherm, kinetic and desorption study. **Journal of Residuals Science & Technology**, v. 7, n.4, p. 199-207, 2010.

MOMINA, A.; MOHAMMAD, S.; SUZYLAWATI, I. Study of the adsorption/desorption of MB dye solution using bentonite adsorbent coating. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 34, p.1-10, abr. 2020.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. John Wiley and Sons, 5 ed. Rio de Janeiro. 2012.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, [s.l.], v. 38, n. 14, p.1995-2001, 2000.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**. v. 10, n. 2, p. 207-216. 2002.

MOURA, J. M.; GRÜNDMANN, D. D. R.; CADAVAL JUNIOR, T. R. S.; DOTTO, G. L. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from

aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2259-2267, 2016.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, p. 77-79, 1998.

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.

NEMATOLLAHZADEH, A.; SHOJAEI, A.; KARIMI, M. Chemically modified organic/inorganic nanoporous composite particles for the adsorption of reactive black 5 from aqueous solutions. **Reactive & Functional Polymers**, v. 86, p.7-15, 2015.

NIELSEN, L.; BANDOSZ, T. J. Analysis of sulfamethoxazole and trimethoprim adsorption on sewage sludge and fish waste derived adsorbents. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 220, p. 58-72, 2016.

NOPKHUNTOD, S.; DARARAT, S.; YIMRATTANABOVORN, J. Removal of reactive dyes from wastewater by shale. **Songklanakarin Journal Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 117-123, Jan. - Feb. 2012.

NORDIN, A. H.; MOHAMAD, N. N. Z.; JUSOH, M.; ARSAD, A. Chemical Regeneration of Modified Magnetic-PEI-Cellulose Adsorbent for Removal of Anionic Reactive Black 5 Dyes. **International Journal of Recent Technology and Engineering**, v. 7, 6S5, p. 2277-3878, 2019.

OZDEMIR, O.; TURAN, M.; TURAN, A. Z.; FAKI, A.; ENGIN, A. B. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ). **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 647-654, 2009.

PARK, J.-H.; WANG, J. J.; MENG, Y.; WEI, Z.; DELAUNE, R. D.; SEO, D.-C. Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 572, p. 274-282, jul. 2019.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, [s.l.], v. 9, n. 3, p. 2-17, 2019.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 11, p. 147 - 157, jul./dez.2010.

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

PENGTHAMKEERATI, P.; SATAPANAJARU, T. Analysis and modeling of column operations on reactive dye removal onto alkaline-treated biomass fly ash. **Desanilation and Water Treatment**, v. 54, p. 227-234, 2015.

PEREIRA, I. C.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; FERREIRA, R. C.; RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; HOPPEN, M. I.; MACIOSKI, G.; NAGALLI, A.; PERRETO, F. Thermal and thermal-acid treated sewage sludge for the removal of dye reactive Red 120: Characteristics, kinetics, isotherms, thermodynamics and response surface methodology design. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7233-7246, 2018.

RASOOL, K.; LEE, D. S. Characteristics, kinetics and thermodynamics of Congo Red biosorption by activated sulfidogenic sludge from an aqueous solution. **Internacional Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 571-580, 2015.

RAVINDIRAN, G.; JEYARAJU, R. M.; JOSEPHRAJ, J.; ALAGUMALAI, A. Comparative Desorption Studies on Remediation of Remazol Dyes Using Biochar (Sorbent) Derived from Green Marine Seaweeds. **Chemistryselect**, [s.l.], v. 4, n. 25, p. 7437-7445, jul. 2019.

REIJENGA, J.; VAN HOOFF, A.; VAN LOON, A.; TEUNISSEN, B. Development of Methods for the Determination of pKa Values. **Analytical Chemistry Insights**, v. 8, 53-71, 2013.

REIS, G. S.; WILHELM, M.; SILVA, T. C. A.; REZWAN, K.; SAMPAIO, C. H.; LIMA, E. C.; SOUZA, S. M. A. The use of design of experiments for the evaluation of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis, **Applied Thermal Engineering**, v. 93, p. 590–597, 2016a.

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**, v. 497, p. 304–31, 2016b.

RIBAS, M. C.; ADEBAYO, M. A.; PROLA, L. D. T.; LIMA, E. C.; CATALUÑA, R.; FERIS, L. A.; PUCHANA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; CALVETE,

T. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 248, p. 315-326, jul. 2016.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.(Ed.) **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, New York, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RODRIGUES, K. C.S.; SONEGO, J. L.S.; CRUZ, A. J. G.; BERNARDO, A.; BADINO, A. C.. Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO₂ stripping for bioethanol production. **Chemical Engineering Research & Design** , v. 132, p. 77-88, 2017.

ROS, A.; MONTES-MORAN, M. A.; FUENTE, E.; NEVSKAIA, D. M.; MARTIN, M. J. Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics. **Environmental. Science Technology**, v. 40, p. 302-309, 2006

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Editora John Wiley .USA. 1984.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review, **Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers.**, v. 42, p. 138-157, 2011.

SARI, A.; AMRIANI, F.; MURYANTO, M.; TRIWULANDARI, E.; SUDIYANI, Y.; BARLIANTI, V.; LOTULUNG, P.; HADIBARATA, T. Mechanism, adsorption kinetics and applications of carbonaceous adsorbents derived from black liquor sludge. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.**,v. 77. p. 236-243, 2017.

SAXENA, S.; RAJA, A. S. M.; ARPUTHARAJ, A. **Textiles and Clothing Sustainability** (2017).

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; ARAMI-NIYA, A. The application of response surface methodology to optimize the amination of activated carbon for the preparation of carbon dioxide adsorbents. **Fuel**, [s.l.], v. 94, p. 465-472, abr. 2012.

SIGMA ALDRICH [S.d]. Disponível em: <
<https://www.sigmaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en®ion=US> >. Acesso em: 04 abr. 2018.

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**, v. 303; p. 467–476, 2016.

SILVA, A. B. C.; ANDRADE, R. M. F.; FREIRE, F. B.; NAGALLI, A.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; KREUTZ, C. Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção do corante têxtil Direct Blue de uma solução aquosa. **Revista Matéria**, v. 22, n. 3, 2017.

SILVA NETO, H. A.; GARCIA, H. L.; ARAUJO, R. G. O.; GARCIA, C. A.B. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena**, v. 14, n. 6, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2007.

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.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid Dye) form Aqueous Solutions. **Waste Management**, v. 21, p. 105-110, 2001.

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.

SONAI, G. G.; SOUZA, S. M. A. G. 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**, v. 168, p. 149-156, 2016.

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, n.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.

TABAK, A.; EREN, E.; AFSIN, B.; CAGLAR, B. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1087-94, 30 jan. 2009.

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. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 47-54, 2014.

TANG, L.; YU, J. PANG, Y.; ZENG, G.; DENG, Y.; WANG, J.; REN, X.; YE, S.; PENG.; FENG. H. Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 336. p.160-169. 2018.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. D. **Adsorption technology & design**. Oxford: Butterworth Heinemann, 271 p., 1998.

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.

TONG, O.; SHAO, S.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; LIU, S. L.; ZHANG, S. S. An AHP-Based water-Conservation and waste-Reduction indicator system for cleaner production of textile-Printing industry in China and technique integration. **Clean Technol. Environ. Policy**, v. 14 , p. 857-868, 2012.

TORRES, N. H.; SOUZA, B. S.; FERREIRA, L. F. R.; LIMA, A. S.; SANTOS, G. N.; CAVALCANTI, E. B. Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. **Chemosphere**, [s.l.], v. 236, p.277-287, dez. 2019. Elsevier BV.

TREVIZANI, J. L. B; NAGALLI, A.; PASSIG, F. H.; CARVALHO, K. Q. De; SCHIAVON, G. J.; MODEL, A. N. L. Influence of pH and concentration on the decolorization and degradation of BR red azo dye by ozonization. **Acta scientiarum-technology** , v. 40, p. 35436, 2018.

TSAI, S.; JUANG, K. Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 243, p. 741 – 746, 2000.

TSENG, J.; CHANG, C.; CHANG, C.; CHENC, Y.; CHANG, C.; JI, D.; CHIUD, C.; CHIANG, P. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1, p. 370-377, 2009.

TÜRGAY, O.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S.; FORSS, J.; WELANDER, U. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Separation And Purification Technology*, [s.l.], v. 79, n. 1, p.26-33, maio 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3051a** - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007.

VARGAS, V. H.; PAVEGLIO, R. R.; PAULETTO, P. S. S.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L. Sisal fiber as an alternative and cost-effective adsorbent for the removal of methylene blue and reactive black 5 dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Communications**, v. 4, 523-536. 2019.

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, p. 245-252, jul/set 2011.

WU, Y. C.; HAO, O. J.; OU, K. C.; SCHOELZE, R. J. Treatment of leachate from solid waste landfill site using a two-stage anaerobic filter, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 31, p. 257-266, 1988.

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**, v. 25 n. 2, p. 405–412, 2013.

Xin, X.; Wei, Q.; Yang, J.; Yan, L.; Feng, R.; Chen, G.; Du, B.; Li, H. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. **Chem. Eng. J.**, v. 184, 132-140. 2012.

XU, G.; YANG, X.; SPINOSA, L. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 151, n. 15, p. 221-232, 2015.

YANG, K.; LIU, Y.; LI, Y.; CAO, Z.; ZHOU, C.; WANG, Z.; ZHOU, X.; BAIG, S. A.; XU, X. Applications and characteristics of Fe-Mn binary oxides for Sb(V) removal in textile wastewater: Selective adsorption and the fixed-bed column study, v. 232, p. 254-263, 2019.

YOKOYAMA, J. T. C.; CAZZETA, A. I.; BEDIN, K. C.; SPESSATO, L.; FONSECA, J. M.; CARRARO, P. S.; RONIX, A.; SILVA, M. C.; SILVA, T. L. Stevia residue as new precursor of CO₂-activated carbon: Optimization of preparation condition and adsorption study of triclosan. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 403-410. 2019.

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.

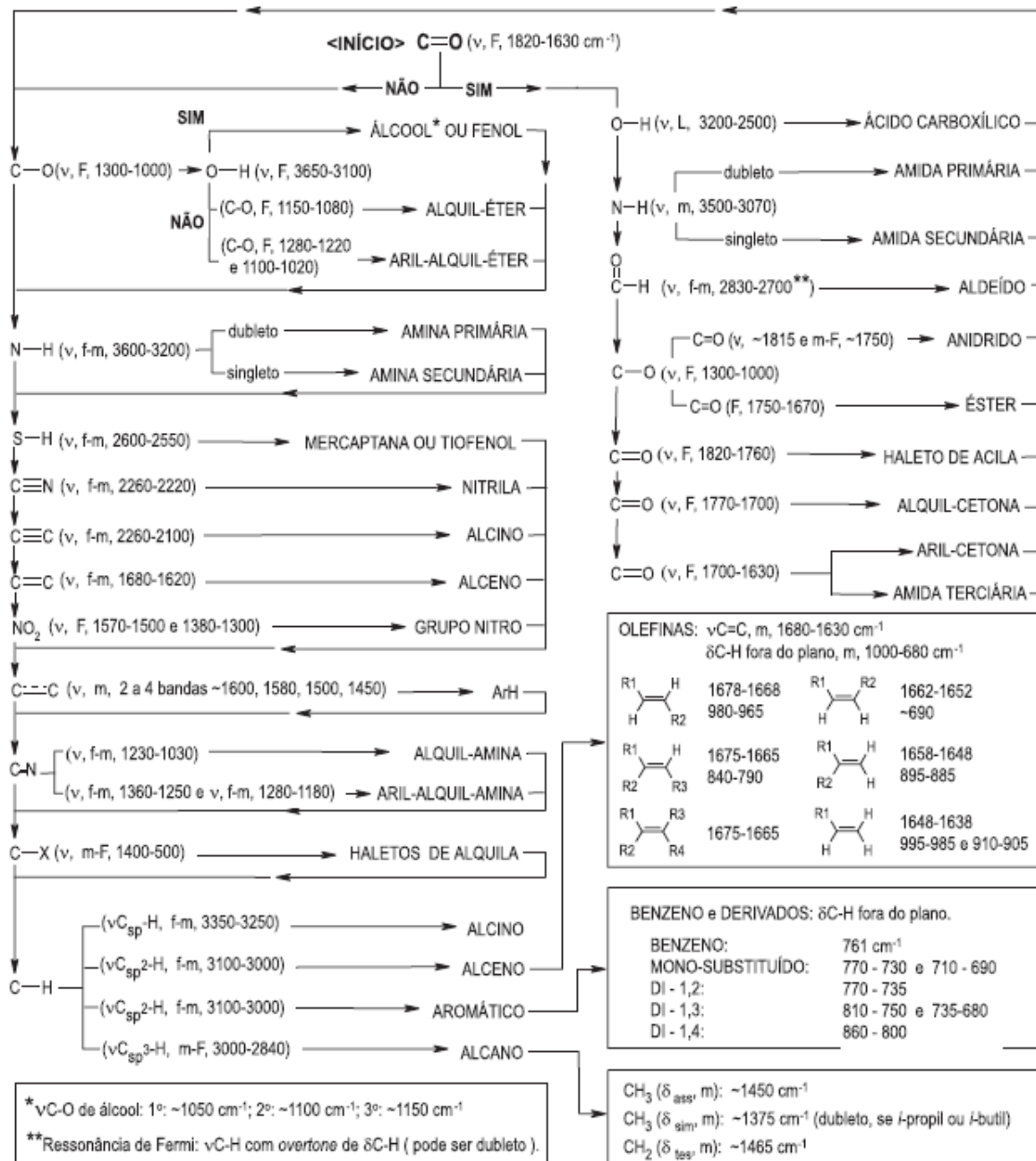
ZHENG, H.; ZHANG, J.; YAN, J.; ZHENG, L. An industrial scale multiple supercritical carbon dioxide apparatus and its eco-friendly dyeing production. **J. CO₂ Util.**, v. 16, p. 272-281 2016.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, 2019.

ZÓLTOWSKA-AKSAMITOWSKA, S.; BARTCZAK, P.; ZEMBRZUSKA, J.; JESIONOWSKI, T. Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1223-1233, 2018.

ANEXO A

Figura 42 - Esquema para interpretação de espectros de substâncias na região do infravermelho.



Fonte: LOPES E FASCIO (2004).

APÊNDICE A

Tabela 37 - Desvio padrão dos ensaios cinéticos de adsorção realizados para o LP.

Ponto	Ensaio																	
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r
1	0,0002	0,0007	0,0006	0,0007	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0001	0,0032	0,0003	0,0014	0,0011	0,0003	0,0003	0,0006	0,0008	0,0003
2	0,0003	0,0008	0,0005	0,0008	0,0007	0,0003	0,0005	0,0004	0,0001	0,0003	0,0019	0,0002	0,0011	0,0004	0,0003	0,0010	0,0008	0,0001
3	0,0003	0,0010	0,0006	0,0015	0,0004	0,0002	0,0003	0,0011	0,0001	0,0004	0,0014	0,0010	0,0011	0,0007	0,0004	0,0009	0,0001	0,0002
4	0,0012	0,0007	0,0006	0,0009	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,0008	0,0011	0,0008	0,0009	0,0011	0,0009	0,0004	0,0010	0,0011	0,0003
5	0,0007	0,0011	0,0008	0,0013	0,0004	0,0005	0,0009	0,0005	0,0002	0,0002	0,0014	0,0002	0,0011	0,0010	0,0004	0,0017	0,0009	0,0030
6	0,0009	0,0012	0,0009	0,0017	0,0004	0,0006	0,0004	0,0010	0,0014	0,0004	0,0018	0,0007	0,0016	0,0007	0,0002	0,0016	0,0001	0,0003
7	0,0002	0,0013	0,0009	0,0004	0,0007	0,0007	0,0009	0,0006	0,0014	0,0010	0,0009	0,0005	0,0011	0,0010	0,0005	0,0009	0,0015	0,0004
8	0,0013	0,0011	0,0008	0,0023	0,0006	0,0007	0,0004	0,0006	0,0026	0,0008	0,0002	0,0017	0,0013	0,0008	0,0005	0,0004	0,0024	0,0002
9	0,0022	0,0013	0,0007	0,0010	0,0006	0,0007	0,0018	0,0011	0,0013	0,0004	0,0003	0,0006	0,0013	0,0007	0,0008	0,0016	0,0010	0,0004
10	0,0008	0,0012	0,0010	0,0013	0,0004	0,0007	0,0006	0,0006	0,0034	0,0010	0,0012	0,0011	0,0013	0,0008	0,0006	0,0002	0,0002	0,0004
11	0,0009	0,0014	0,0009	0,0021	0,0009	0,0006	0,0006	0,0011	0,0010	0,0483	0,0030	0,0020	0,0013	0,0011	0,0009	0,0030	0,0002	0,0006
12	0,0010	0,0013	0,0009	0,0024	0,0008	0,0008	0,0005	0,0005	0,0021	0,0004	0,0032	0,0004	0,0014	0,0009	0,0005	0,0029	0,0020	0,0005
13	0,0128	0,0013	0,0009	0,0022	0,0022	0,0007	0,0009	0,0013	0,0004	0,0001	0,0026	0,0007	0,0014	0,0010	0,0008	0,0011	0,0017	0,0007
14	0,0011	0,0015	0,0006	0,0014	0,0001	0,0007	0,0004	0,0164	0,0025	0,0012	0,0007	0,0005	0,0015	0,0011	0,0007	0,0013	0,0001	0,0004
15	0,0012	0,0014	0,0005	0,0002	0,0010	0,0007	0,0005	0,0609	0,0015	0,0180	0,0015	0,0039	0,0015	0,0008	0,0009	0,0015	0,0009	0,0005

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Tabela 38 - Desvio padrão dos ensaios cinéticos de adsorção realizados para o LF.

Ponto	Ensaio																	
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r
1	0,0024	0,0016	0,0017	0,0027	0,0014	0,0007	0,0007	0,0009	0,0011	0,0003	0,0016	0,0022	0,0013	0,0004	0,0008	0,0009	0,0038	0,0006
2	0,0021	0,0023	0,0065	0,0019	0,0007	0,0007	0,0010	0,0008	0,0022	0,0010	0,0011	0,0011	0,0015	0,0016	0,0008	0,0003	0,0009	0,0009
3	0,0040	0,0021	0,0020	0,0008	0,0009	0,0008	0,0007	0,0009	0,0018	0,0014	0,0008	0,0069	0,0015	0,0004	0,0009	0,0045	0,0021	0,0004
4	0,0037	0,0021	0,0018	0,0023	0,0009	0,0009	0,0009	0,0019	0,0022	0,0014	0,0011	0,0012	0,0015	0,0005	0,0009	0,0019	0,0001	0,0007
5	0,0025	0,0023	0,0020	0,0022	0,0008	0,0010	0,0008	0,0026	0,0025	0,0027	0,0006	0,0082	0,0014	0,0002	0,0011	0,0052	0,0041	0,0006
6	0,0025	0,0029	0,0022	0,0019	0,0025	0,0011	0,0010	0,0006	0,0027	0,0011	0,0029	0,0637	0,0017	0,0005	0,0011	0,0025	0,0001	0,0006
7	0,0070	0,0023	0,0021	0,0026	0,0010	0,0010	0,0009	0,0010	0,0111	0,0026	0,0040	0,0041	0,0019	0,0006	0,0012	0,0001	0,0001	0,0010
8	0,0067	0,0026	0,0025	0,0024	0,0010	0,0010	0,0012	0,0010	0,0001	0,0018	0,0016	0,0014	0,0020	0,0006	0,0013	0,0014	0,0032	0,0011
9	0,0026	0,0029	0,0027	0,0028	0,0090	0,0008	0,0010	0,0009	0,0035	0,0017	0,0016	0,0016	0,0019	0,0006	0,0012	0,0032	0,0036	0,0009
10	0,0025	0,0035	0,0019	0,0021	0,0039	0,0010	0,0010	0,0011	0,0067	0,0019	0,0028	0,0008	0,0020	0,0955	0,0015	0,0061	0,0032	0,0009
11	0,0252	0,0037	0,0028	0,0042	0,5617	0,0009	0,0011	0,0010	0,0043	0,0006	0,0054	0,0018	0,0018	0,0007	0,0016	0,0043	0,0001	0,0010
12	0,0031	0,0034	0,0029	0,0137	0,0032	0,0011	0,0022	0,0011	0,0132	0,0045	0,0018	0,0123	0,0018	0,0007	0,0015	0,0016	0,0012	0,0009
13	0,0032	0,0036	0,0034	0,0096	0,0011	0,0009	0,0011	0,0034	0,0042	0,0026	0,0029	0,0107	0,0019	0,0008	0,0015	0,0017	0,0002	0,0033
14	0,0028	0,0037	0,0028	0,0118	0,0002	0,0010	0,0021	0,0039	0,0050	0,0031	0,0021	0,0024	0,0022	0,2268	0,0066	0,0049	0,0063	0,0009
15	0,0035	0,0040	0,0033	0,0099	0,0018	0,0009	0,0011	0,0021	0,0040	0,0017	0,0041	0,0037	0,0020	0,0009	0,0018	0,0031	0,0102	0,0009

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Tabela 39 - Desvio padrão dos ensaios de investigação da capacidade adsorptiva para o LP e LF.

Ponto	Desvio Padrão	
	LP	LF
1	0,0005	0,0006
2	0,0007	0,0010
3	0,0006	0,0019
4	0,0013	0,0022
5	0,0026	0,0023
6	0,0031	0,0041
7	0,0031	0,0030
8	0,0047	0,0059
9	0,0012	0,0039
10	0,0036	0,0050
11	0,0052	0,0039
12	0,0165	0,0025
13	0,0064	0,0019

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Tabela 40 - Desvio padrão dos ensaios cinéticos de desorção para o LP e LF.

Ponto	Desvio Padrão	
	LP	LF
1	0,0003	0,0001
2	0,0004	0,0001
3	0,0003	0,0002
4	0,0001	0,0001
5	0,0001	0,0001
6	0,0001	0,0001
7	0,0002	0,0007
8	0,0002	0,0002
9	0,0002	0,0002
10	0,0002	0,0001
11	0,0002	0,0002
12	0,0003	0,0003
13	0,0001	0,0001
14	0,0001	0,0004
15	0,0002	0,0002

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).

Tabela 41 - Desvio padrão dos ensaios de isoterma de dessorção para o LP e LF.

Ponto	Desvio Padrão	
	LP	LF
1	0,0009	0,0009
2	0,0006	0,0003
3	0,0002	0,0002
4	0,0001	0,0001
5	0,0004	0,0002
6	0,0001	0,0001
7	0,0001	0,0001
8	0,0001	0,0001
9	0,0004	0,0001
10	0,0023	0,0016
11	0,0001	0,0003
12	0,0001	0,0002

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2020).