

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

ANDRÉIA DE FREITAS GOUVEIA

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E VERMELHO REMAZOL POR
ADSORÇÃO UTILIZANDO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO
DE ÁGUA E CARVÃO ATIVADO GRANULAR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2014

ANDRÉIA DE FREITAS GOUVEIA

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E VERMELHO REMAZOL POR
ADSORÇÃO UTILIZANDO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO
DE ÁGUA E CARVÃO ATIVADO GRANULAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para graduação do curso superior de Engenharia Ambiental da Coordenação de Ambiental – COEAM - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Campo Mourão – PR, como requisito para obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dra. Cristiane Kreutz

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Karina Querne de Carvalho

CAMPO MOURÃO

2014



TERMO DE APROVAÇÃO

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E VERMELHO REMAZOL POR ADSORÇÃO
UTILIZANDO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA E CARVÃO
ATIVADO GRANULAR**

por

ANDRÉIA DE FREITAS GOUVEIA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 07 de agosto de 2014 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Profa. Dra. CRISTIANE KREUTZ

Profa. Dra. KARINA QUERNE DE CARVALHO

Prof. Dr. EUDES JOSE ARANTES

Prof. Dr. FERNANDO HERMES PASSIG

“O termo de aprovação assinado encontra-se na Coordenação de Engenharia Ambiental”

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, então aos meus pais Adriano e Maria Luzia, as minhas irmãs Juliana e Carolaine, por todo amor, paz e sábios conselhos e, sobretudo por confiarem em mim e entenderem minha ausência em importantes momentos de nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e me guiar em todos os passos, pela fé. Agradeço por não me deixar esmorecer, me mantendo firme em meus objetivos, me dando paciência e sabedoria para alcança-los.

Agradeço muito aos meus amados pais, Maria Luzia e Adriano por toda doação, esforço, dedicação, amor, por todas as palavras de apoio e incentivo, me fazendo crer e me dando forças para que pudesse atingir meus objetivos e agradeço em especial pelo trabalho incessante desses guerreiros para que pudesse estar nesse momento de minha vida, pela amizade e confiança de uma vida.

Às minhas irmãs, Juliana e Carolaine, pelo amor incondicional, pela amizade, pela força, pela torcida e fé em mim. Por todos os momentos em que me apoiaram e me impulsionaram. Por vocês maior amor do mundo, obrigada.

Ao Junior Teixeira Guiça, meu companheiro, que esteve comigo em todos os momentos, me ajudando e me dando forças com todo amor. Pela fiel parceria e cumplicidade, por suportar minhas fraquezas e acreditar que eu seria capaz mesmo quando eu duvidava e, sobretudo por entender minha ausência por diversas vezes.

As minhas queridas amigas Nayara Cristina Romano e Jéssica Vandresen por toda amizade e companheirismo nos últimos anos. Pela incontestável cumplicidade, conversas jogadas foras, pelo nosso 'casamento' tão generoso que fez com que fossem criados laços para uma vida toda.

Às minhas companheiras de moradia Flávia Valéria, Flávia Viana, Thais da Silva Andrade, Sônia Paula Viotto e Stephania que fizeram dessa convivência uma estreita amizade e companheirismo, fazendo de nós uma família.

À minha orientadora, Professora Dra. Cristiane Kreutz pela instrução e ciência com que me auxiliou, pelo profissionalismo e organização necessária para a conclusão deste trabalho.

À co-orientadora Professora Dra. Karina Querne de Carvalho, por me apoiar e direcionar sabiamente para as melhores escolhas no desenvolvimento deste trabalho. Pelo incontestável amor no que faz, pela paciência e confiança depositada no tempo em que estamos trabalhando.

Ao Professor Dr. Eudes José Arantes por todo apoio dedicado em fundamentais análises, sempre com muita paciência e dedicação.

À todos os professores da Coordenação de Engenharia Ambiental pelos ensinamentos.

Aos colegas Patricia Balestrin Brudzinski e Barbara Costa Formica do curso Bacharel em Química e Felipe Rangel do curso de Arquitetura e Urbanismo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, por todo apoio, tempo e ajuda prestada.

Ao Professor Dr. Evandro Bona por auxiliar nas análises com o espectrofotômetro de FTIR para leitura das amostras e em especial ao amigo Vinicius da Costa Arca pela atenção, dedicação e acompanhamento nas análises dessas amostras.

Ao Professor Dr. Paulo Henrique Março pelo auxílio na interpretação e compreensão de resultados.

A professora Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco pela solícita ajuda na interpretação de resultados.

Ao amigo João Augusto Cruz do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná pelos gentis conselhos, opiniões e por toda ajuda prestada.

À todos meus amigos de turma que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Aos técnicos do laboratório Marcelo Nunes de Jesús, Kássia Ayumi Segawa do Amaral, Lina Kesi Gusmão e aos estagiários Paula Delise e Renan Freitas pela ajuda prestada para realização deste trabalho.

À Professora Dra. Débora Cristina de Souza pelo empréstimo de equipamentos para realização deste trabalho.

A Sanepar de Campo Mourão – PR, por ceder o Lodo da Estação de Tratamento de Água utilizado como adsorvente neste trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Campo Mourão, pelo espaço cedido para a realização deste trabalho.

RESUMO

GOUVEIA, A. F. **Remoção de azul de metileno e vermelho remazol por adsorção utilizando lodo de estação de tratamento de água e carvão ativado granular.** 2014. 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

Estima-se que 20% da produção mundial de corante usado na indústria têxtil sejam descartados no ambiente. Neste trabalho é avaliada a adsorção do vermelho remazol (VR) e azul de metileno (AM) com lodo de Estação de Tratamento de Água (LTA) e carvão ativado granular (CAG) como materiais adsorventes. Os resultados da caracterização físico-química do LTA e CAG foram pH 6,99 e 6,24; densidade aparente 0,77 e 4,15 mg/L; teor de umidade 2,45 e 10%; teor de cinzas 12,82 e 3,50%; teor de material volátil 15,98 e 8,00% e granulometria média 0,75, 5,0 e 6,1 mm para LTA. O comprimento de onda resultou em 450 nm para VR e 470 nm para AM. Os resultados das eficiências de remoção indicaram 9,5 como melhor pH para AM a temperatura de 60 °C e 5,5 para VR a temperatura de 30 °C. O CAG foi mais eficiente na remoção dos corantes. Para avaliar a eficiência foram realizados estudos cinéticos de 1ª e 2ª ordem e construídas isotermas de Freundlich e Langmuir. As análises foram realizadas para o CAG e para o Lodo de ETA, ambos para AM e RB. Para o estudo cinético foi utilizada 1 g de CAG e de LTA em 100 mL de diferentes soluções aquosas contendo AM e RB. O tempo de adsorção foi de 90 min para LTA com corante VR e pH 5,5; de 135 min para CAG com corante VR e pH 5,5; de 135 min para LTA com corante AM e pH 9,5; de 90 min para CAG com corante AM e pH 9,5. A maior porcentagem de remoção alcançada no experimento foi de 61% para CAG com corante AM e pH 9,5. O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste dos dados experimentais na adsorção dos corantes com R² para LTA, corante RB de 0,80; CAG corante RB de 0,95; LTA corante AM de 0,87 e CAG corante AM de 0,97. Para determinação das isotermas foi utilizada 1 g dos materiais adsorventes em 50 mL de solução aquosa com diferentes concentrações iniciais (0,0, 0,03, 0,1, 0,15 e 0,2 g/L). O modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste para LTA para os corantes VR e AM com R² de 0,51 e 0,98, respectivamente. Para o CAG, a isoterma de Langmuir melhor ajustou para os corantes AM e VR, com R² de 0,14 e 0,99, apesar do R² 0,14 com corante AM não ajustar os dados experimentais com eficiência.

Palavras-chave: Cinética de adsorção. Dados experimentais. Eficiência. Isotermas.

ABSTRACT

GOUVEIA, A. F. **Removal of methylene blue and red remazol by adsorption using sludge from water treatment plant and granular activated carbon.** 2014. 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

Estimated that 20% of world production of dye used in the textile industry are discarded into the environment. We studied the adsorption of remazol Red (RB) and methylene blue (MB) with adsorbent materials: Sludge Water Treatment Station (LTA) and granular activated carbon (GAC). The results of physico-chemical characterization of LTA and CAG were pH 6.99 and 6.24; apparent density 0.77 and 4.15 mg / L; moisture content of 2.45 and 10%; ash content 3.50% and 12.82; volatile material content of 15.98% and 8.00 and average particle size 0.75, 5.0 and 6.1 mm for LTA. The resulting wavelength of 450 nm to 470 nm and VR for AM. The results indicated the removal efficiencies as best pH to 9.5 AM at 60 ° C for 5.5 VR and a temperature of 30 ° C. CAG was more efficient in removing the dye. To evaluate the efficiency of kinetic 1st and 2nd order and built Langmuir and Freundlich isotherm studies were conducted. Analyses were performed for the CAG and the sludge, both for AM and RB. For the kinetic study and 1 g of CAG was used LTA in 100 mL of aqueous solutions containing different BF and BR. The adsorption time was 90 min for LTA VR dye and pH 5.5; 135 min for AGC VR dye and pH 5.5; LTA min to 135 AM dye and pH 9.5; for 90 min CAG AM dye and pH 9.5. The highest percentage removal achieved in the experiment was 61% for CAG AM dye and pH 9.5. The model presented pseudo-first-order best fit the experimental data on the adsorption of the dyes with R^2 for LTA, dye RB 0.80; CAG RB dye 0.95; LTA dye 0.87 AM and 0.97 PM CAG dye. To determine the isotherms 1 g of adsorbent materials were used in 50 ml of an aqueous solution with different initial concentrations (0.0, 0.03, 0.1, 0.15 and 0.2 g / L). The Freundlich model showed better fit for LTA for VR and AM dyes with R^2 of 0.51 and 0.98, respectively. For CAG, the Langmuir isotherm best fit for AM and VR dyes with R^2 of 0.14 and 0.99, although the R^2 0.14 AM dye does not fit the experimental data efficiently.

Keywords: Adsorption Kinetics. Experimental data. Efficiency. Isotherms.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – RESUMO DOS PROCESSOS REALIZADOS EM UMA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	20
FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	23
FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE VERMELHO REMAZOL.	24
FIGURA 4 – PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	27
FIGURA 5 – ORGANOGRAMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA COMPLETO.....	29
FIGURA 6 – FORMAS COMUNS DE UMA ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	35
FIGURA 7 – CLASSIFICAÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	36
FIGURA 8 – CLASSIFICAÇÃO DOS SUBGRUPOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	37
FIGURA 9 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NO ESPECTROFOTÔMETRO.....	51
FIGURA 10 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO VERMELHO REMAZOL NO ESPECTROFOTÔMETRO.....	52
FIGURA 11 – CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO PARA O VERMELHO REMAZOL EM LTA E CAG PARA PH 5,5.....	56
FIGURA 12 – CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO PARA O AZUL DE METILENO EM LTA E CAG PARA PH 5,5.....	58
FIGURA 13 – ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO DO VERMELHO REMAZOL EM LTA ESTIMADAS PELO MODELO DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA PH 5,5.....	65
FIGURA 14 - ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO DO VERMELHO REMAZOL EM CAG ESTIMADAS PELO MODELO DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA PH 5,5.....	66
FIGURA 15 – ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM LTA ESTIMADAS PELO MODELO DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA PH 9,5.....	67

FIGURA 16 – ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM CAG ESTIMADAS PELO MODELO DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA PH 9,5.....	68
FIGURA 17 – ESPECTROS DO INFRAVERMELHO (FTIR) PARA LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	69
FIGURA 18 – ESPECTROS DO INFRAVERMELHO (FTIR) PARA CARVÃO ATIVADO GRANULAR.....	71
FIGURA 19 – CURVA PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO PCZ PARA O LTA.....	73
FIGURA 20 – CURVA PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO PCZ PARA O CAG.....	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONSUMO MÉDIO DE ÁGUA POR PROCESSO DE FABRICAÇÃO.	21
TABELA 2 – RESULTADOS MÉDIOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	53
TABELA 3 – RESULTADOS DA AMOSTRA COM MAIOR EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ACORDO COM PH, TEMPERATURA E TEMPO ÓTIMO.....	55
TABELA 4 – TEMPO E PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO VERMELHO REMAZOL EM LTA E CAG PARA PH 5,5.....	56
TABELA 5 – TEMPO E PORCENTAGEM DO AZUL DE METILENO EM LTA E CAG PARA PH 9,5	58
TABELA 6 – PARÂMETROS CINÉTICOS DE BISSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO REMAZOL EM LTA E CAG PARA PH 5,5.....	60
TABELA 7 – PARÂMETROS CINÉTICOS DE BISSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM LTA E CAG PARA PH 9,5.....	61
TABELA 8 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA BISSORÇÃO DO VERMELHO REMAZOL E AZUL DE METILENO EM LTA E CAG	63
TABELA 9 – PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS OBSERVADOS ATRAVÉS DA ANALISE DE INFRAVERMELHO EM LTA.....	70
TABELA 10 – PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS OBSERVADOS ATRAVÉS DA ANALISE DE INFRAVERMELHO EM CAG.....	71

LISTA DE SÍMBOLOS

RB	Vermelho Remazol
AM	Azul de metileno
ρ_a	Densidade aparente (g/mL);
M_1	Massa da proveta (g);
M_2	Massa do adsorbente somada à massa da proveta (g);
V	Volume determinado após a compactação do material (ml ou cm ³);
TU	Teor de umidade (%);
B	Massa do recipiente (g);
C	Massa do recipiente com a amostra original (g);
D	Massa do recipiente com a amostra seca (g);
B	Massa do cadinho (g);
C	Massa do cadinho com a amostra do material (g);
D	Massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g);
VM	Material volátil contida na amostra (%);
E	Perda de peso (%);
F	Umidade (%);
X/M	Número de iodo sem fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg/g);
A	Normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;
B	Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;
V_a	Volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);
P	Massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g)
C	Normalidade do filtrado residual (N);
N_2	Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução (N);
D	fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na tabela presente na norma ABNT NBR 12073:1991 a partir do valor de C;
TC	Teor de cinzas (%);
m _r	Massa restante de sólidos após a mufla (g);
m _i	Massa inicial de sólidos (g);
q_e	Capacidade de adsorção (mg/g);
q_t	Equilíbrio em tempo qualquer t (min);
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem de adsorção (1/min);
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem de adsorção (1/min);
q	Quantidade de adsorvato por unidade de massa (g/mg.min);
C_0	Concentração inicial do adsorvato (g/L);
C_e	Concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (g/L);
V	Volume (L);
m	Massa do material adsorvente (g);
B	Capacidade máxima de adsorção (mg.g ⁻¹);

K Constante relacionada com energia de ligação (mg.L^{-1});
K_F Coeficiente de adsorção de Freundlich;
N reatividade dos sítios de ligação.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS.....	19
3.2 CORANTES TÊXTEIS.....	21
3.2.1 Azul de Metileno.....	23
3.2.2 Vermelho Remazol.....	24
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	25
3.4 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	28
3.5 LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA	29
3.6 CARVÃO ATIVADO	30
3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAS ADSORVENTES.....	30
3.8 ISOTERMAS E CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	32
3.9 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	33
3.9.1 Modelo cinético de Pseudo primeira ordem	33
3.9.2 Modelo Cinético de pseudo segunda ordem	33
3.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	34
4. MATERIAS E MÉTODOS	38
4.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	38
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS ADSORVENTES	39
4.2.1 pH.....	39
4.2.2 Densidade aparente	39
4.2.3 Teor de umidade	40
4.2.4 Teor de material volátil	41
4.2.5 Teor de Cinzas	42
4.2.6 Número de iodo.....	43
4.2.7 Granulometria.....	46
4.3 PREPARO DA SOLUÇÃO AQUOSA	46
4.4 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA NO INFRAVERMELHO	47
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	47
4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	48
4.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	49
4.8 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA AZUL DE METILENO E VERMELHO REMAZOL.....	51
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LTA E CAG	53
5.3 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	54
5.4 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO	62
5.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	69
5.6 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	72
6 CONCLUSÃO	76

7 RECOMENDAÇÕES.....	79
REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é responsável pela geração de efluentes provenientes do uso de água e produtos químicos nas diversas etapas do processo. Esses resíduos se não tratados corretamente, contribuem para degradação e contaminação do ambiente. Segundo Tomaz (2000), a indústria têxtil consome aproximadamente de 275 a 365 L de corante para tingir 1 kg de tecido na etapa do tingimento.

Santos (2005) estima que sejam produzidos 10^9 kg de corantes por ano e seu emprego nas indústrias têxteis gera efluentes com potencial de contaminação ambiental.

Calcula-se que no processo de tingimento das fibras têxteis, aproximadamente 20% da produção mundial de corante seja perdida para o ambiente (GUARATINI; ZANONI, 2000). A composição desses efluentes é heterogênea, principalmente nas etapas de tingimento e acabamento, com material tóxico e recalcitrante, dificultando assim o processo de tratamento.

Os resíduos gerados pela indústria estimulam a busca por processos de tratamento e gerenciamento adequados para que sejam atendidos os padrões estabelecidos nas legislações ambientais, reduzindo índices de poluição e contaminação nos corpos hídricos receptores.

A dificuldade das indústrias têxteis em tratar seus efluentes é pela característica dos corantes que possuem baixa degradabilidade, o que acarreta na menor eficiência dos processos biológicos convencionais quando comparado aos processos físico-químicos. Usualmente a forma de tratamento utilizada para remoção dos corantes envolve processos físicos ou químicos incluindo coagulação, floculação, oxidação avançada, H_2O_2/UV , ozonização, troca iônica, irradiação, adsorção, dentre outros (VASQUES et al., 2011).

O processo de adsorção consiste em técnicas de sucesso na remoção efetiva da cor presente em efluentes têxteis. Vários estudos vêm sendo realizados com diferentes resíduos, devido à viabilidade do processo, menor custo de aquisição dos materiais adsorventes e menor espaço ocupado nas indústrias. Alguns exemplos destas aplicações são citados em trabalhos com bagaço de caju (MOREITA et al., 2007), bagaço de cana (SILVA; OLIVEIRA, 2012), carvão ativado, serragem e algas marinhas (KOROISHI et al., 2000), casca de coco verde (PINO, 2005), dentre outros.

A minimização dos resíduos é primeiramente econômica haja visto que resíduo é uma matéria prima que não foi aproveitada (BELTRAME, 2000).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho de conclusão de curso é analisar a eficiência do Lodo de Estação de Tratamento de Água como material adsorvente de soluções aquosas contendo vermelho remazol e azul de metileno, em diferentes concentrações e temperaturas em comparação ao carvão ativado granular.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a utilização do Lodo de Estação de Tratamento de Água na remoção de cor de efluente de indústria têxtil pelo processo de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para consolidação do objetivo geral, foram realizados os seguintes objetivos específicos:

- Determinar as características físico-químicas do lodo da estação de tratamento de água;
- Realizar análise granulométrica do lodo da estação de tratamento de água e do carvão ativado granular;
- Realizar ensaios de adsorção com lodo de estação de tratamento de água e carvão ativado granular nos corantes azul de metileno e vermelho remazol;
- Analisar os fatores intervenientes na adsorção de vermelho remazol e azul de metileno: massa do material adsorvente, temperatura e pH;
- Obter condições ótimas de adsorção para as variáveis massa, temperatura e pH;
- Verificar os grupos carboxílicos presentes na amostra do lodo de Estação de Tratamento de Água e carvão ativado granular com utilização de infravermelho;
- Investigar a velocidade de adsorção pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem;
- Estudar as isotermas de adsorção nas diferentes condições operacionais e;
- Determinar o ponto de carga zero (PCZ).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Dentro do cenário mundial o setor têxtil desempenha importante papel. O Brasil têm se destacado como um dos primeiros em geração de empregos e faturamento entre os seis maiores produtores do mundo, segundo lugar em produção de denim e terceiro na produção de malhas, e autossuficiente na produção de algodão. O Brasil confecciona 9,8 bilhões de peças ao ano (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA TÊXTIL - ABIT, 2013). Mais de 1,7 milhão de trabalhadores são empregados nas indústrias que somam o equivalente a US\$ 56,7 bilhões por ano. No País, a ABIT representa cerca de 30 mil empresas em todo território nacional e prevê alta de 2% ao ano pela redução dos tributos federais pagos, até 2015 estima-se aumento de 69% em confecções (ABIT, 2013).

O processamento divide-se basicamente em: fiação, tecelagem, beneficiamento e acabamento. É na etapa de beneficiamento que ocorre o tingimento que proporciona cor, toque e estabilidade dimensional ao tecido, sendo essa etapa a principal geradora de efluentes têxteis por envolver lavagens em banhos correntes para retirar o excesso de corante original ou não fixado à fibra (ALDEGS et al., 2000). É por essa utilização e tratamento da água no processo e a disposição dos efluentes que a manufatura têxtil é uma das principais questões ambientais a serem tratadas.

Na Figura 1 é apresentado um resumo dos processos realizados em uma indústria têxtil.

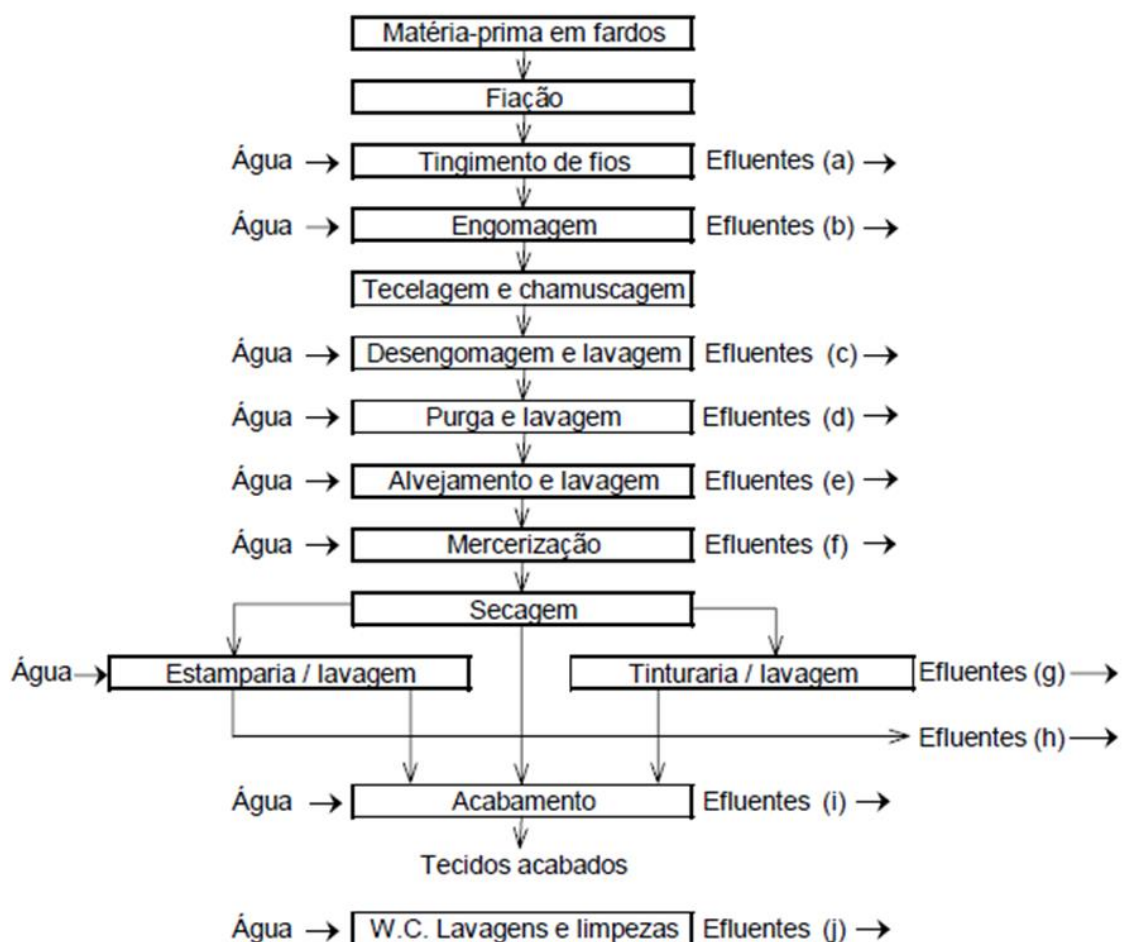


Figura 1 - a) DBO alta, sólidos e pH de neutro a alcalino; b) e c) pH neutro, temperatura, DBO e teor de sólidos totais elevados; d) temperatura elevada e altos teores de DBO, alcalinidade e teor de sólidos totais; e) DBO elevada, pH alcalino e muitos sólidos; f) DBO baixa, pH fortemente alcalino e poucos sólidos; g) pH neutro a alcalino, sólidos e alta DBO; h) elevada DBO, pH alcalino; i) elevada DBO e pH alcalino; j) DBO, sólidos e pH alcalino.
 Fonte: Braile e Cavalcanti¹ (1993) e Wesley² (1977) *apud* Beltrame (2000).

As principais questões ambientais ligadas a manufatura têxtil são o uso da água e disposição final dos efluentes utilizados nas etapas do processo (YUSUFF; SONIBARE, 2004). As águas utilizadas nesses processos apresentam reagentes químicos do processo de tingimento que geram efluentes líquidos (AMORIM, 2007). Na Tabela 1 é apresentada uma média do consumo de água utilizado para cada quilograma de tecido produzido.

¹ BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de águas residuárias industriais. 18 ed., São Paulo: CETESB, 1993.

² WESLEY, A. Águas residuais industriais. Teorias, aplicações e tratamento. Madrid: Aldus. AS. Cap, 22. 1977.

Tabela 1 – Consumo médio de água por processo de fabricação

Tipo de tecido	Consumo absoluto de água (m³/mês)
Viscose	510
Viscose/Elastano	7290
Poliéster/Algodão	698
Poliéster/Viscose	1476
Poliamida/Elastano	1096
Poliéster	4793
Algodão	5422
Poliamida	275
Poliéster/Elastano	1621
Algodão/Elastano	207

Fonte: Pinto; Leão (2005).

Os processos de produção de viscose/elastano, algodão e poliéster são os que mais consomem água, devendo, portanto ter prioridade no gerenciamento hídrico em todos os processos.

3.2 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir cor a uma fibra (substrato). Os corantes impregnam as fibras do substrato, durante o processo de tingimento. A fixação da molécula cromofórica ao substrato é controlada pelos componentes têxteis para que ocorra a divisão dos corantes em categorias. A categoria de cada corante é definida pelo tipo de fibra. No Brasil, os corantes mais utilizados são os reativos para fibras celulósicas (57% do mercado), seguido pelos corantes dispersos (35%), poliamida (3%) e acrílico (2%) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA QUÍMICA, 2013).

Segundo Fu e Viraraghevan (2001), os corantes comerciais disponíveis na área têxtil ultrapassam 100.000, com produção superior a 7×10^5 toneladas por ano no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou com o modo de fixação da molécula na fibra (GUARATINI E ZANONI, 1999). Os corantes podem ser definidos em grupos segundo seu modo de fixação em:

Corantes reativos: Contém um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação com grupos hidroxila das fibras celulósica. Existem numerosos corantes

reativos, no entanto os que contem a função azo e antraquinona como grupos cromóforos são os principais. Aplicações no algodão e linho.

Corantes diretos: Compostos solúveis em água contém mais de um grupo azo. Apresentam alto grau de exaustão e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nos efluentes. Afinidade do corante aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Aplicação no algodão e viscose.

Corantes azóicos: São coloridos e insolúveis em água, realmente sintetizados sobre a fibra durante a etapa de tingimento. Alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade. Aplicações na celulose.

Corantes ácidos: Grande grupo de corantes aniônicos, solúveis em água. Aplicações na lã, seda e poliamida sintética.

Corante básicos: Catiônicos. Aplicação em fibras acrílicas.

Corantes a cuba: Insolúveis em água. Aplicados insolúveis em água, porém durante o processo de tintura são reduzidos em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Corantes baseados nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Aplicação em algodão.

Corantes de Enxofre: Altamente insolúveis em água. Conferem forma solúvel após pré-redução em banho de ditionito de sódio. Usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos. Aplicação em fibras celulósicas.

Corantes Dispersivos: Insolúveis em água. Grau de solubilidade pequeno. Aplicação em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão.

Corantes Pré-metalizados: Possuem grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Aplicação em fibras proteicas e poliamida. Alto conteúdo de metal nos efluentes.

Corantes branqueadores: Apresentam aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda.

3.2.1 Azul de Metileno

O azul de metileno é um corante básico, orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool (LIMA et al., 2007). É um corante catiônico, altamente reativo, capaz de reagir com diversos substratos, sendo opção de estudo com diversos materiais pelo processo de adsorção (POGGERE et al., 2011). Segundo Schiavo et al. (2000), o azul de metileno pertence à classe das fenotiazinas.

Na Figura 2 é apresentada a estrutura molecular do azul de metileno.

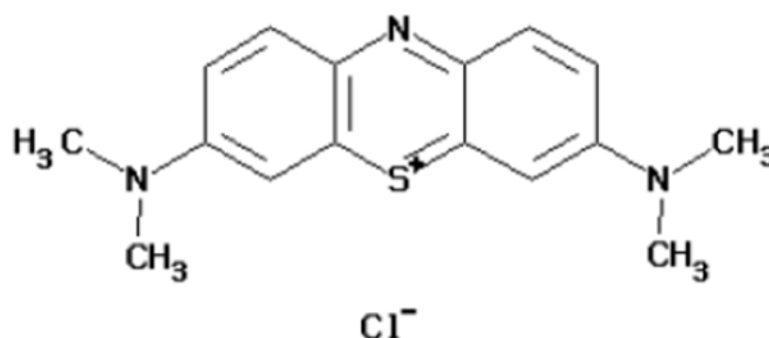


Figura 2 - Estrutura molecular do corante azul de metileno.
Fonte: Adaptado de Merck Millipore (2011).

O aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, que possuem efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e interferem na qualidade da água, segundo a Ficha de Informações de Segurança e Produtos Químicos (2009).

O azul de metileno é comumente empregado na produção de papel e de outros materiais como poliésteres e nylons (FABRÍCIO et al., 2009). É um corante de difícil tratamento, com resíduo de alta reatividade e capacidade de reagir com diferentes substratos, características essas que dificultam seu tratamento (POGGERE et al., 2011).

3.2.2 Vermelho Remazol

O corante vermelho remazol é bifuncional com capacidade de se ligar a fibra têxtil por meio dos grupamentos monoclorotriazina e vinilsulfona. É da família dos azo-corantes, sendo exclusivamente utilizado em tingimento de fibras têxteis (MAGDALENA, 2010).

Na Figura 3 é apresentada a estrutura molecular do vermelho remazol RB.

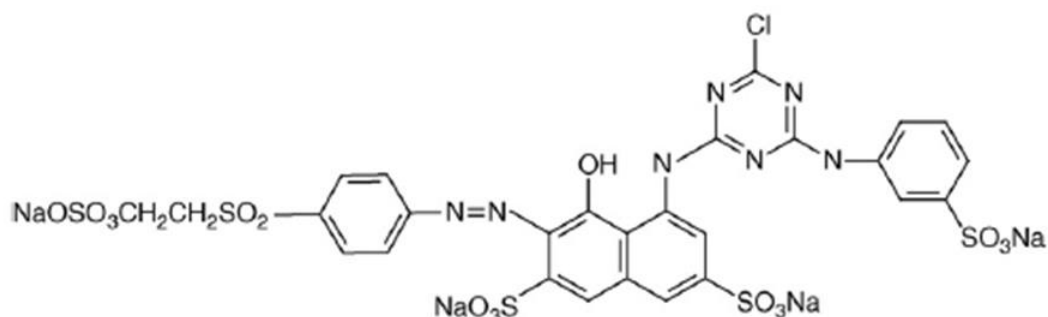


Figura 3 - Fórmula estrutural do corante Vermelho Remazol
Fonte: Magdalena (2010).

O corante vermelho remazol é classificado como azóico. Segundo Oliveira (2005), os corantes azóicos são considerados a classe química mais importante para indústria de tingimento, com cerca de 50% a 65% das formulações comerciais. Além da participação têxtil, os azo-corantes podem ser empregados nas industriais farmacêuticas, alimentícia e de cosméticos.

Este corante é caracterizado por um ou mais agrupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos (MAGDALENA, 2010).

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A preocupação com os efluentes têxteis e seu tratamento é cada vez mais crescente entre as empresas, além da legislação ambiental se tornar cada vez mais rigorosa, obrigando o tratamento de efluentes industriais. Na Resolução do Conselho Nacional do Meio ambiente (CONAMA) nº 357 de 2011 é regulamentado o descarte de efluentes em cursos hídricos e obriga o tratamento dos poluentes e a auto monitoração, estipulando ainda os limites das características com que o material deve ser despejado. Esses limites se referem a parâmetros como pH, temperatura, Demanda bioquímica de Oxigênio (DBO), ausência de material flutuantes e sedimentáveis, ao lançamento e aos limites estabelecidos para óleos minerais, vegetais e gorduras animais (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil é responsável por causar diferentes e graves impactos, tendo em vista a descarga de grandes volumes de rejeitos contendo altas cargas de compostos e efluentes fortemente coloridos (McKAY, 1979; CORREIA et al., 1994). Esta categoria de indústria colabora com o lançamento de corantes sintéticos no meio ambiente de quatro formas: emissões ou descargas de efluentes nos processamentos rotineiros, descarte de sobras e resíduos do processo, descarte de embalagens usadas e, também, por meio da eliminação acidental (BOLETIM ETAD, 1995).

Nesses efluentes, os resíduos de corantes, muitas vezes são tóxicos, causando problemas ambientais, já que alteram a cor e a qualidade das águas, condição favorecida pela falta de manutenção, controle nos processos e escolha dos corantes, e pelos corantes serem de difícil degradação biológica. Esses motivos que tornam esse tipo de indústria uma causadora de poluição e mal vista em mercados ambientalmente seletivos (BANAT et al.³, 1996 apud LEAL, 2003).

A baixa degradabilidade dos efluentes têxteis se deve as grandes quantidades de corantes, surfactantes e aditivos, geralmente são compostos orgânicos e estruturas complexas (LEÃO et al., 2002).

³ BANAT, I.M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. **Microbial decolorization of Textile-dye-containing effluents: a review**. Bioresource Technology 58, p. 217-227, 1996.

No final do processo a perda de corantes chega a cerca de 20% e os riscos de contaminação podem surgir caso não haja tratamento adequado desses efluentes (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em vigor desde 2011, na qual é estabelecido e regulamentado o descarte de efluentes nos corpos de água, indicada a necessidade do tratamento dos poluentes e a auto monitoração dos efluentes, estipulando limites para lançamento dos despejos em termos de pH, temperatura, DBO, ausência de materiais flutuantes e sedimentáveis, óleos minerais, óleos vegetais e gorduras animais (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011). O cuidado que já era necessário, passou a ter cobrança mais rigorosa, exigindo maior atenção nos processos de tratamento a fim de atender a legislação.

Existem diversos métodos de tratamento de efluentes têxteis envolvendo processos físico-químicos, químicos e biológicos, como biodegradação, fitoquímica, degradação química, coagulação, osmose reversa, adsorção, entre outros. A adsorção é bastante utilizada, pois apresenta vantagens como baixo custo, simplicidade de operação, elevadas taxas de remoção e em alguns casos possibilidade de recuperação do adsorvente por não ser um método destrutivo (ARAMI et al.⁴, 2005; MAGDALENA, et al.⁵, 2008 *apud* Alves, 2013).

Baldissarelli (2006) conceitua a adsorção como um processo de acumulação do adsorvato na superfície do material adsorvente, geralmente um sólido, promovendo a remoção da espécie química líquida ou gasosa.

Segundo Leal (2003), a adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido onde é explorada a propriedade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, fato que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for à superfície externa por unidade de peso de sólido, tanto

⁴ ARAMI, M, et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v, 288, n. 2, p. 371-376, 2005.

⁵ MAGDALENA, C. P. et al. Remoção de Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. 7. 2008, Campina Grande. Anais... Campina Grande: UFPB, 2008.

mais favorável será a adsorção. Razão que explica que o adsorvente geralmente é composto de partículas sólidas porosas.

Na Figura 4 são apresentados os tipos de processos de tratamento, a forma como podem ser tratados e as operações unitárias existentes em estações de tratamento de efluentes têxteis.

Tratamento	Tipo de processo	Operação unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação/Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação/Precipitação
Secundário	Biológico	Lodos ativados Lagoas de estabilização Filtros Biológicos
	Físico/Químico	Carvão ativado
Terciário	Químico	Coagulação/Precipitação Ozonização Cloração
	Físico	Clarificação (carvão ativado) Ultrafiltração
Avançado	Físico	Osiose reversa Evaporação

Figura 4 - Processos de tratamento de efluentes têxteis.
Fonte: Peres e Abrahão (1998).

Os tratamentos podem ser divididos em primário e secundário para remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e nutrientes, tratamento terciário, que integra os processos físicos e químicos, geralmente empregando carvão ativado, com a técnica de adsorção para remoção de produtos não-polares e catiônicos, e tratamento avançado, processo que envolve tecnologias mais avançadas, com maior custo para utilização (BELTRAME, 2010).

3.4 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

As Estações de Tratamento de Água para abastecimento (ETA) apresentam semelhanças com os sistemas produtivos de qualquer indústria, já que a matéria prima de ambas é trabalhada e transformada por meio de processos em um resíduo final, processos que são divididos em etapas, gerando resíduos de diferentes características, relacionadas à origem da matéria-prima, produtos químicos adicionados, ao layout da estação, dentre outros (CORDEIRO, 1999).

O tratamento convencional de ciclo completo é o mais utilizado no Brasil e consiste no tratamento preliminar pré-oxidação (opcional), coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção, correção do pH (quando necessária) e adição de flúor. O resíduo é denominado lodo, produzido nas unidades de sedimentação e no sistema de filtração (MORUZZI, 2008).

Segundo Reali (1999) existem várias alternativas para disposição do lodo que dependem da viabilidade técnica, econômica e ambiental. Algumas alternativas podem ser utilizadas tais como aplicação no solo, encaminhamento para aterro sanitário, incineração e fabricação de cimento e tijolos.

Os processos de tratamento que ocorrem em uma estação de tratamento de água são representados na figura 5.

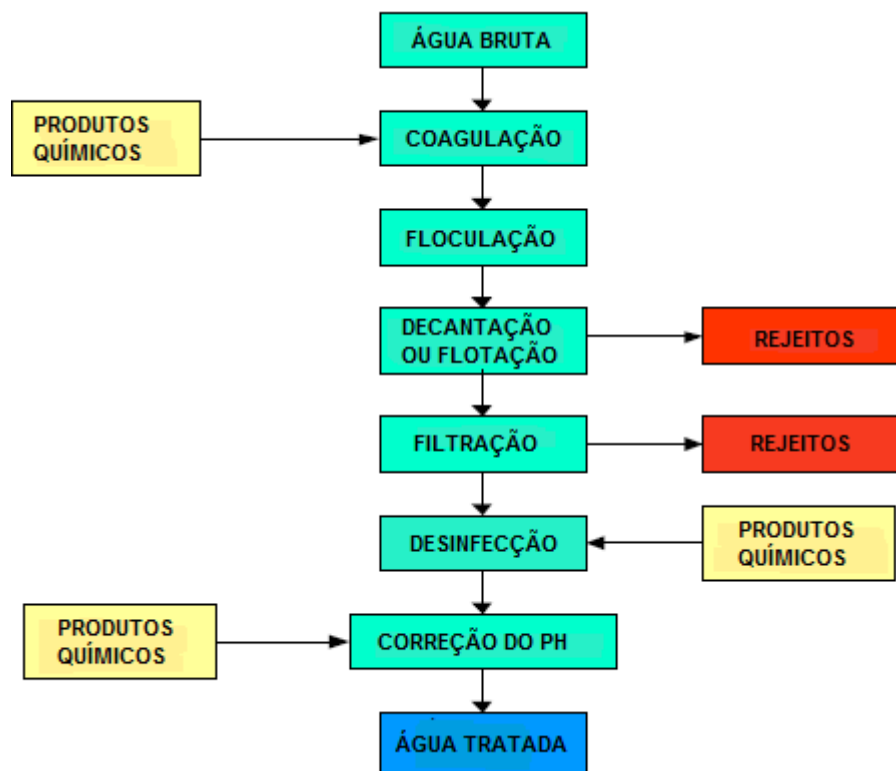


Figura 5: Organograma do processo de tratamento de água completo. Fonte: Adaptado de Parsekian (1998).

3.5 LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Os resíduos gerados em uma Estação de tratamento de água (ETA) consistem em uma combinação entre fase sólida e líquida, destacando que a maior parcela corresponde à fase líquida com cerca de 90% (SOUZA, et al., 1999). Os lodos de ETA são gerados nos decantadores, resultado da operação das etapas de coagulação/floculação. Esse material é definido pela NBR 10004/2004 como resíduo sólido, e, portanto está sujeito a todas as regulamentações especificadas na norma.

Segundo Andreoli et al. (2001), a quantidade de lodo gerada na ETA depende das partículas presentes na água bruta, concentração de produtos químicos aplicados ao tratamento, tempo de permanência do lodo nos tanques, forma de limpeza e eficiência de sedimentação, dentre outros.

Segundo Cordeiro (1993), não há conhecimento sobre uma técnica capaz de solucionar adequadamente o problema dos lodos de ETA. A grande maioria das

empresas responsáveis pelo abastecimento de água desconhece as características dos lodos gerados nos decantadores.

3.6 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado granular (CAG) é um material carbonáceo, que se caracteriza por possuir área superficial elevada e porosidade desenvolvida, possibilitando a adsorção de moléculas em fase líquida e gasosa (ALBUQUERQUE et al., 2003). Segundo Selomulya, Meeyoo, Amal (1999), o CAG pode ser produzido a partir de inúmeras matérias-primas que tenham alto conteúdo carbonáceo, tais como madeira, coque de petróleo e casca de coco. A capacidade do CAG pode ser determinada por suas características físicas, como área superficial, estrutura porosa e estrutura química de sua superfície.

Os carvões ativados podem ser encontrados de duas formas: em pó ou granular. O carvão em pó é adicionado à água para tratamento e geralmente é removido por sedimentação ou filtração. O CAG é usado no processo após a filtração e imediatamente antes da desinfecção e na camada superior dos filtros ou como substituto para meio filtrante granular convencional (CRITTENDEN et al., 2005).

Dentre as vantagens do CAG pode ser destacada a facilidade de regeneração, a menor taxa de uso de carvão por unidade de volume de água tratada em relação ao policloreto de alumínio (PAC) (CRITTENDEN et al., 2005).

3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAS ADSORVENTES

Compreender a natureza do material adsorvente é importante, pois seus atributos podem interferir nos ensaios, e conseqüentemente, comprometer o andamento do trabalho (LOUREIRO, 2012).

Algumas propriedades físico-químicas devem ser avaliadas, a fim de melhor compreender o comportamento dos adsorventes em relação aos corantes. A

caracterização comumente utilizada para esses materiais corresponde a determinação de pH, densidade aparente, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, número de iodo, granulometria e grupos carboxílicos.

O pH é um parâmetro importante a ser monitorado, pois influencia diretamente na quantidade de produtos químicos adicionados na água (CRITTENDEN et al., 2005). O pH pode alterar o processo de adsorção em virtude das interações eletrostáticas com a solução (PIZA, 2008).

A densidade aparente é indicada pela massa do material utilizado por unidade de volume ocupado pela amostra. No cálculo não é considerado o volume total dos poros (ABNT NBR 12076:1991).

O teor de umidade (%) é indicado pela relação entre a porosidade do material e seu peso líquido. O total de água presente na amostra é resultado da combinação entre a umidade superficial e a inerente ao produto (LOUREIRO, 2012).

A matéria volátil é útil para avaliar o seu desempenho em testes de adsorção. A matéria volátil presente tem origem nas combinações de carbono com outros átomos que possibilitam a formação de gases. A área superficial específica e a distribuição da porosidade são diretamente afetadas por esse teor de material, onde um alto teor de materiais voláteis geralmente significa valores baixos de área superficial específica (GONTIJO, 1996).

Teor de cinzas é dependente do tipo de matéria prima e do processo de fabricação (PIZA, 2008). É um indicador da qualidade do material, questão importante, pois dependendo do solvente utilizado pode ocorrer interação com a solução, modificando e alterando o pH dos experimentos (LOUREIRO, 2012).

O número de iodo indica a porosidade de um material. De acordo com a ABNT NBR 12073:1991 ele indica a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de material quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 0,02 mol/L.

É utilizado na indústria como indicador padrão da capacidade de adsorção para diferentes espécies químicas (MEDEIROS, 2001).

A caracterização granulométrica indica a porcentagem em peso que cada faixa específica de tamanho de partículas representa em relação à quantidade de massa utilizada no experimento. Os resultados que cada faixa representa, permite a construção da curva de distribuição granulométrica facilitando a classificação do material.

E a espectrofotometria no infravermelho que é utilizada para identificação de grupos funcionais de amostras. Essa técnica na região do infravermelho permite identificar a presença de grupos funcionais na superfície de sólidos (JUNIOR, 2008). No entanto, essa prática nem sempre é conclusiva por si só, sendo preciso realizar análises complementares a ela, como por exemplo, a espectrometria de massas ou HPLC.

3.8 ISOTERMAS E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As isotermas são construídas para melhor compreensão do processo de adsorção. Por meio da isoterma de equilíbrio é descrito como o adsorvente interage com o adsorvato, já que a correlação dos resultados com o modelo de adsorção ajuda a explicar os mecanismos de adsorção (BARROS; ARROYO, 2002).

A isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da fase fluida a uma dada temperatura, que ocorre quando um adsorvente permanece em contato com um fluido de determinada composição específica e após um tempo relativamente longo o equilíbrio de adsorção (VASQUES, 2008).

As equações utilizadas para descrever o equilíbrio de adsorção mais comumente usadas são de Langmuir e Freundlich (AKSU, 2001).

Os estudos cinéticos são de grande importância, visto que as informações sobre o comportamento adsorvato-adsorvente e as eficiências do processo de adsorção são obtidas por meio de modelos cinéticos (OLIVEIRA, 2009). Diversos modelos apresentam as isotermas de adsorção de Freundlich, Langmuir (primeira, segunda, terceira e quarta ordem), Tempkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan e Fritz-Schülder; e Elovich, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas (KAYRANLI, 2011).

3.9 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

O estudo cinético é fundamental no processo de tratamento de efluentes aquosos, pois fornece importantes informações sobre o comportamento das reações e sobre o mecanismo do processo de adsorção (ROYER, 2008). A cinética é importante para determinação do tempo em que as amostras irão atingir o equilíbrio de adsorção (VASQUES et al., 2011).

3.9.1 Modelo cinético de Pseudo primeira ordem

A equação de Lagergren é utilizada para entender o mecanismo de adsorção de adsorvatos em fase líquida. Este modelo é empregado para descrever o processo de difusão entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (Equação 1).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) xt \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

q_e e q_t = capacidade de adsorção (mg/g) no equilíbrio em um tempo qualquer t (min);

k = constante cinética de pseudo-primeira ordem de adsorção (1/min).

3.9.2 Modelo Cinético de pseudo segunda ordem

A taxa de adsorção depende da quantidade adsorvida ao quadrado (ROYER, 2008) (Equação 2).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

q_e , q_t e t = possuem o mesmo significado da expressão de pseudo-primeira ordem;

k = constante cinética de pseudo-segunda ordem de adsorção (g/mg.min).

3.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade de adsorvato removida para a fase líquida por unidade de massa do adsorvente a temperatura constante (ROYER, 2008). Para garantir a confiabilidade dos parâmetros de adsorção e a comparação do comportamento para diferentes sistemas de adsorção é necessária uma descrição matemática exata.

A quantificação de adsorvato por unidade de massa de material adsorvida (q), obtida em sistemas de batelada é calculada pela Equação 3.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

q = quantidade de adsorvato por unidade de massa (g/kg);

C_0 = concentração inicial do adsorvato (g/L);

C_e = concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (g/L);

V = volume (L);

m = massa do material adsorvente (g).

As isotermas fornecem informações sobre o comportamento do adsorvente e como ele adsorverá impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida (ROOSTAEI E TEZE, 2004).

As formas mais comuns de isotermas estão representadas na Figura 6.

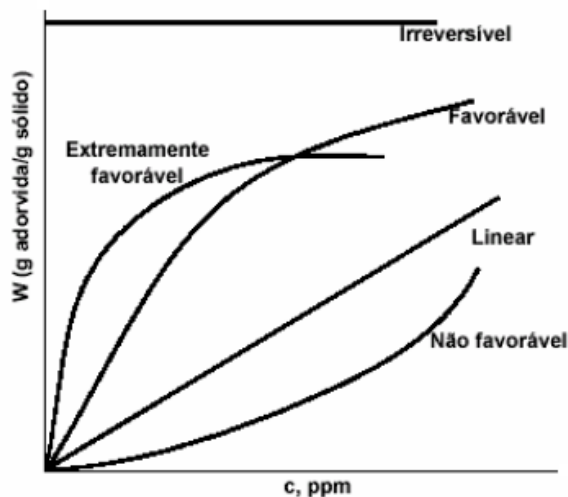


Figura 6 – Formas comuns de uma isoterma de adsorção.
Fonte: McCabe et al. (2003).

Segundo dados de Giles et al. (1960), as isotermas de adsorção são divididas em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, em vários grupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas do tipo *Spherical* (S), *Langmuir* (L), *High affinity* (H) e *Constant partition* (C), representadas na Figura 7 (MAGDALENA, 2010).

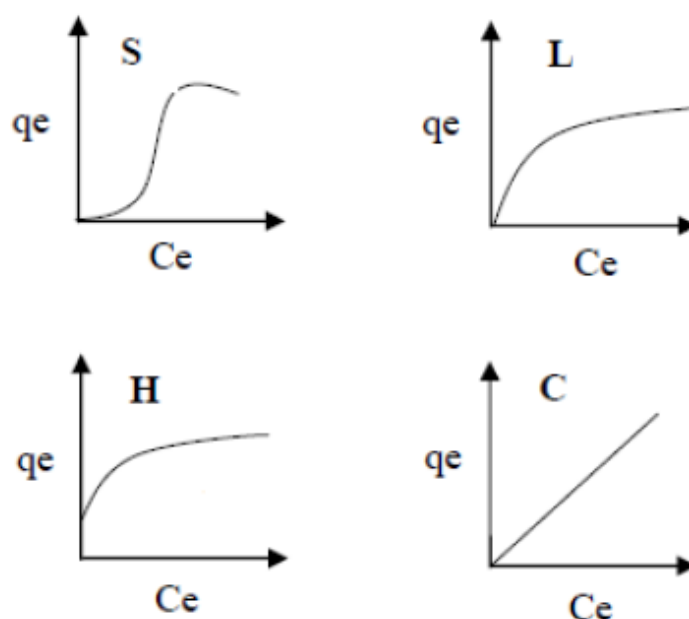


Figura 7: Classificação de isotermas de adsorção.
 Fonte: Giles et al. (1960).

A isoterma tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, ou seja, houve adsorção cooperativa.

A isoterma tipo L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa, ocorrendo diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

Isoterma tipo H é um caso especial de curva do tipo L sendo observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Isoterma do tipo C compreende uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, apresentando aspecto linear. As condições favoráveis a essa curva são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (MAGDALENA, 2010).

Para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção deste trabalho serão utilizadas as equações de Langmuir e Freundlich.

Segundo Giles et al. (1960) as isotermas são divididas em quatro subgrupos - 1, 2, 3, 4 e mx, além da divisão em quatro classes (S, L, H e C) (FIGURA 8).

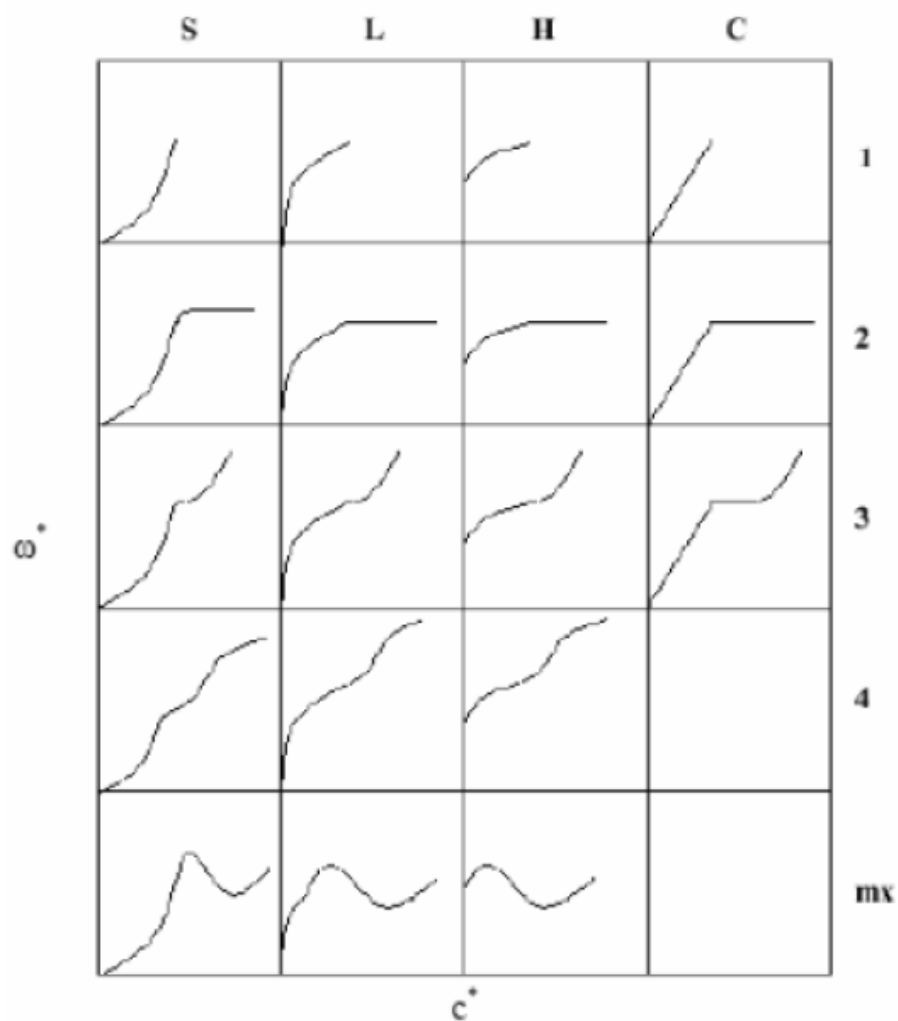


Figura 8: Classificação dos subgrupos das isotermas de adsorção.
Fonte: Giles et al. (1960).

No subgrupo 2 indica-se a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelos solventes e pelas moléculas já adsorvidas. O subgrupo 3 é denotado por uma subida após um ponto de inflexão. O subgrupo 4 caracteriza-se pela formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.

O subgrupo mx apresenta um máximo a altas concentrações, sendo este tipo um caso raro de isoterma que indica que as interações adsorbato-adsorbato aumentam mais rapidamente que adsorbato-adsorvente em altas concentrações do adsorbato.

4. MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso. Para melhor entendimento, a metodologia foi dividida em: preparação e caracterização do material adsorvente, preparo da solução aquosa, ensaios de adsorção, análise espectrofotométrica no infravermelho, estudo cinético e isotermas de adsorção.

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Saneamento (LABSAN), Laboratório de Solos e Laboratório de Espectroscopia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Campo Mourão.

4.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

O lodo in-natura, utilizado como material adsorvente foi gentilmente cedido pela Companhia de Saneamento do Estado do Paraná (Sanepar) da Estação de Tratamento de Água da cidade de Campo Mourão, estado do Paraná.

A coleta do material foi realizada durante o descarte da água dos tanques de decantação. Foram coletados 60 L de amostra de lodo e imediatamente encaminhadas ao Laboratório de Saneamento da UTFPR, câmpus Campo Mourão.

Para secagem da amostra, o material coletado foi disposto em recipiente durante período de 24 h para desidratação do material particulado e posterior remoção da fração sobrenadante (água). Na sequência, o lodo foi acondicionado em cadinhos e conduzido à estufa de secagem e esterilização, marca Fanem Orion, a 105°C, durante 24 h. Após a secagem as amostras foram mantidas no dessecador até posterior utilização, de acordo com procedimentos descritos por Vasques (2008).

O carvão ativado granular (CAG) de casca de coco foi utilizado como material adsorvente e foi gentilmente cedido pela empresa Bahicarbon Agro Industrial Ltda. Para remoção da umidade antes de seu uso, o carvão ativado foi colocado em estufa, marca Orion 250 por uma hora, a temperatura de 120 °C e posteriormente armazenado em dessecador até sua utilização, segundo metodologia de Kannan e Sundaram (2001).

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Para caracterização físico-química do lodo de ETA foram determinados pH, densidade aparente, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, número de iodo e granulometria. Os grupos carboxílicos foram caracterizados em triplicata, para o lodo de ETA e CAG.

A caracterização físico-química do carvão ativado granular foi realizada por Ikeno (2013) e os resultados foram utilizados para correlacionar com as características do lodo de ETA e sua capacidade de adsorver os corantes das soluções aquosas, visto que o carvão utilizado neste trabalho é o mesmo utilizado pelo referido autor.

4.2.1 pH

A determinação do pH foi feita em triplicata. O procedimento consistiu em acondicionar 50 mL da amostra do lodo de ETA em um béquer a temperatura ambiente, determinando o pH com o auxílio de um pHmetro de bancada, marca Del Lab DLA-pH.

O pHmetro de bancada Del Lab DLA-pH foi previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e pH 7,0.

4.2.2 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada em triplicata segundo os procedimentos descritos na ABNT NBR 12076:1991.

Massas de lodo de ETA suficientes para encher provetas de 100 mL foram mantidas em estufa a temperatura de 130 °C durante 3 h e provetas vazias de 100 mL durante 30 min. Após 30 min, as provetas vazias foram encaminhadas para dessecador até que fosse atingida temperatura ambiente para determinar suas

massas. O mesmo procedimento foi feito com as amostras de lodo. Para compactação do material, o fundo das buretas foram levemente batidas em superfície de borracha e então aferidas os volumes ocupados pelas massas em cada proveta.

A densidade aparente foi determinada pela Equação 4.

$$\rho_a = \frac{M_1 - M_2}{V} \quad \text{Equação (4)}$$

Em que:

ρ_a = densidade aparente (g/mL ou g/cm³);

M_1 = massa da proveta (g);

M_2 = massa de carvão ativado somada a massa da proveta (g);

V = volume determinado após a compactação do material (mL ou cm³).

4.2.3 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada em triplicata e adaptada para o lodo de ETA de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 2867:2004.

De acordo com a norma ASTM D 2867 (2004), quando o material passar em peneira de nº 50 (correspondente à abertura de 48 *mesh* ou 0,3 mm, segundo ASTM D 2867:2004) deve-se pesar de 1 a 2 g do material e quando o mesmo não passar por esta peneira deve-se pesar 5 a 10 g.

Para o lodo da ETA foram pesados 7 g em béqueres de 50 mL, previamente tarados em balança analítica. As massas do béquer, do material suporte (amostra) e do conjunto béquer + material suporte foram anotadas. Em seguida, o béquer com a amostra foi colocado na estufa a 150 °C ± 5 °C durante 3 h. Após este período, a amostra foi retirada da estufa, resfriada em dessecador com sílica gel até atingir

temperatura ambiente e posteriormente foi determinada sua massa para realização do cálculo do teor de umidade conforme a Equação 5.

$$TU (\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} * 100 \quad \text{Equação (5)}$$

Em que:

TU = Teor de umidade (%);

B = Massa do recipiente (g);

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

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

4.2.4 Teor de material volátil

A determinação do teor de material volátil do lodo de ETA foi realizada através dos procedimentos descritos na norma ASTM D 5832-98 (2003) em triplicata. Para determinação do teor de material volátil foi realizado antes o teor de umidade do material descrito no item 4.2.3.

Primeiramente um cadinho, foi calcinado em mufla a 950°C por 30 min e resfriado no dessecador com sílica gel. A massa do cadinho foi então determinada em balança analítica de precisão, marca Celtac FA 2014N e sua massa aferida. Em seguida, foi acrescentado ao cadinho tarado, 1 g da amostra e encaminhado a mufla a 950 ± 25 °C por 7 min. Após esse período, o cadinho foi retirado da mufla e resfriado no dessecador. Após o resfriamento, o recipiente foi pesado e o valor de sua massa anotado. As equações 6 e 7 foram utilizadas para obtenção do teor de material volátil.

- Cálculo da porcentagem de perda de peso (Equação 6):

$$Perda\ de\ peso\ (\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} * 100 \quad \text{Equação (6)}$$

Em que:

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho com amostra do material (g);

D = massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g).

- Cálculo do teor de material volátil (Equação 7):

$$VM = E - F \quad \text{Equação (7)}$$

Em que:

VM = teor de material volátil contido na amostra (%);

E = perda de peso (%), definida pela Equação 6;

F = teor de umidade (%).

4.2.5 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas do lodo de ETA foi realizada através de adaptação da norma ASTM D 2866-94 (1999) em triplicata.

Essa determinação foi feita com acondicionamento de 3 cadinhos de porcelana em mufla a 650 °C por período de uma hora. Após esse período, os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente, e em seguida foram determinadas suas massas em balança analítica de precisão, marca Celtac FA 2014N. Concomitantemente, 9 g do material foram secas em estufa de secagem e esterilização, marca Fanem Orion a 150 ± 5 °C por 3 h e, em seguida, transferidas para o dessecador.

Depois de secas, massas 5 g de cada amostra foram colocadas nos cadinhos. Os cadinhos foram levados para mufla a 650 °C por 8 h. Após esse tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador e suas massas determinadas em balança analítica de precisão, marca Celtac FA 2014N.

Após as pesagens, foram anotados os valores que foram utilizados na Equação 8.

$$TC (\%) = \frac{mrs (g)}{mri (g)} * 100 \quad \text{Equação (8)}$$

Em que:

TC = Teor de cinzas (%);

mrs = Massa restante de sólidos após mufla (g);

mri = Massa inicial de sólidos (g).

4.2.6 Número de iodo

A determinação do número de iodo do lodo da ETA foi realizada em triplicata de acordo com os procedimentos descritos na ABNT NBR 12073 (1991). Este método baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas adsorvido por 1 g de carvão ativado pulverizado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02 N. No entanto, a metodologia descrita foi adaptada para o lodo de ETA.

Para determinação do número de iodo, 10 g do material foram triturados até que pelo menos 95% passasse pela peneira nº 325. Após a realização da trituração, sua massa foi determinada em uma balança analítica de precisão, marca Celtac FA 2014N e encaminhada para estufa de secagem Fanem Orion a 130 ± 5 °C durante 3 h para que fosse seca. Após período de 3 h, o material foi transferido ao dessecador até que atingisse a temperatura ambiente.

Após o resfriamento, foi acondicionado 1 g de lodo de ETA em um béquer de 250 mL de boca esmerilhada, previamente seco em estufa a 130 ± 5 °C por 30 min

no qual foram acondicionados 10 mL de ácido clorídrico na proporção de 1:5. O béquer foi agitado até que a amostra ficasse úmida.

Seguidamente foi adicionado ao béquer 100 mL de solução de iodo 0,1 N e em seguida foi agitado vigorosamente durante 30 s. Após a agitação, o conteúdo foi filtrado em um funil de vidro com papel de filtro qualitativo de 18,5 cm. Os primeiros 30 mL foram rejeitados. Foram armazenados 50 mL do conteúdo restante em um béquer de 250 mL, previamente homogeneizado com bastão de vidro, para serem titulados separadamente com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até atingirem coloração levemente amarelada. Foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% no béquer e feita a titulação até que a coloração azul mudasse para incolor.

O volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (V_a) foi anotado e os cálculos foram realizados de acordo com as Equações 9, 10 e 11.

A determinação do número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado residual foi obtida pela Equação 9.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{\rho} \quad \text{Equação (9)}$$

Em que:

$\frac{X}{M}$ = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg/g);

A = normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V_a = volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);

ρ = massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g).

Na Equação 10 foi determinada a normalidade do filtrado residual.

$$C = \frac{N_2 x V_a}{50} \quad \text{Equação (10)}$$

Em que:

C = Normalidade do filtrado residual (N);

N_2 = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução (N);

V_a = volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL).

O número de iodo foi determinado pela Equação 11.

$$I = \frac{X}{M} x D \quad \text{Equação (11)}$$

Em que:

$\frac{X}{M}$ = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg/g);

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na tabela presente na norma ABNT NBR 12073:1991 a partir do valor de C da Equação 10.

Para realização da determinação do número de iodo, as soluções necessárias no procedimento foram realizadas antecipadamente.

4.2.7 Granulometria

A composição granulométrica foi determinada de acordo com procedimentos descritos na NBR NM 248 (ABNT, 2001).

Para determinação da granulometria primeiramente foram pesadas 300 g do material adsorvente que posteriormente foi seco em estufa, marca Fanem Orion 250 a temperatura de 105 a 110 °C por aproximadamente 3 h. Após a secagem, o material foi acondicionado em dessecador para que atingisse a temperatura ambiente. Após o resfriamento, a amostra foi colocada sobre um conjunto de peneiras tampadas que foram submetidas à agitação mecanizada durante 8 min para que fosse feita a separação e classificação prévia dos diferentes tamanhos dos grãos das amostras.

Após a agitação, as peneiras foram destacadas começando pela de maior abertura a fim de remover o material retido em cada peneira. O material foi encaminhando a uma bandeja identificada, e a tela escovada em ambos os lados para limpá-la, sempre considerando o material removido pelo lado interno como retido e o material desprendido na parte inferior como passante.

As massas retidas em cada uma das peneiras foram determinadas em balança analítica de precisão, marca Celtac FA 2014N e os valores utilizados para realização dos cálculos de porcentagem retida, porcentagem retida acumulada e módulo de finura para possibilitar o traçado da curva granulométrica.

A série de peneiras utilizadas era composta de 8 peneiras com as aberturas de 9,50; 5,60; 4,75; 2,36; 1,18; 0,5; 0,3 e 0,15 mm.

4.3 PREPARO DA SOLUÇÃO AQUOSA

Para preparação da solução aquosa foi utilizado 0,15 g de azul de metileno (Qhemis, 85% de conteúdo de corante, fórmula química = $C_{16}H_{18}N_3SCl$; FW = 319; natureza = azul básico; e $\lambda_{m\acute{a}x.} = 560$ nm) e 0,15 g vermelho remazol (Azocorante, fórmula química = $C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$; FW = 984,82; natureza = vermelho; e $\lambda_{m\acute{a}x.} =$

518 nm) dissolvidos em 1 L de água potável sem qualquer tipo de tratamento adicional.

4.4 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no espectrofotômetro da marca SHIMADZU, FTIR – 8300. Para preparo das pastilhas foram adicionados cerca de 100 mg de Brometo de Potássio (KBr) com aproximadamente 1 mg de amostra finamente moída. A mistura foi, então, prensada em prensa hidráulica (Bovenau, P15 ST) usando um molde (ICL, ICL's Macro/Micro KBr die) empregando aproximadamente 360 kgf/cm². Produziu-se, assim, uma pastilha transparente.

Antes da análise de cada amostra, o FTIR (Shimadzu, FTIR - 8300) foi programado para realizar um espectro de *background* do ar, sendo este utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro. Posterior a isso a pastilha foi posicionada no feixe do instrumento e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Foram realizadas 32 varreduras para formar o espectro final e realizadas 2 repetições para cada amostra. Após obtenção dos espectros foram aplicadas algumas transformações, ou seja, primeiramente foi realizada a normalização do espectro (a maior banda obteve absorbância 1 e a menor 0), correção da linha de base e a suavização do espectro (13 *smoothing points*).

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para os ensaios de adsorção, realizados em triplicata, massas do lodo de ETA (1,0 g) e de carvão ativado granular (1,0 g) foram adicionadas a 100 mL de solução de corante com concentração e pH conhecidos em erlenmeyers de 125 mL. A variação do pH nos ensaios foi de 5,5; 7,5; 9,5 com o pH inicial controlado pela adição ou diluição de soluções de NaOH (0,1 M) e H₂SO₄ (0,1 M) de acordo com a

metodologia proposta por Ströher (2010). O procedimento foi realizado para os dois corantes separadamente.

Os ensaios foram conduzidos em uma mesa agitadora com banho-maria (marca Labor, modelo Banho Metabólico Dubnoff) sob agitação constante de 120 rpm e temperaturas de 30 °C e 60 °C. As amostras foram monitoradas por 150 min e durante este período foram retiradas alíquotas de 10 mL dos erlenmeyers nos intervalos de tempo de 15, 30, 60, 90, 120, 135 e 150 min.

Posteriormente, as amostras foram encaminhadas a centrífuga Sislab, modelo Twister durante 5 min com agitação de 2500 rpm para separação de resíduos sólidos da parte líquida.

A concentração residual foi determinada usando valores de absorbância medidos antes e após o tratamento com comprimento de onda que foi definido por varredura no espectrofotômetro Hach uv-vis, modelo DR 5000 com cubeta de quartzo e passo ótico de 1 cm.

4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com os resultados experimentais dos ensaios de adsorção foi possível determinar as constantes cinéticas de adsorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren e de pseudo-segunda ordem para os corantes.

As massas testadas do adsorvente foram mantidas em contato com 100 mL de efluente por intervalo de 150 min para cada temperatura e pH ótimos em triplicata.

A cinética de adsorção, utilizada por Yan e Viraraghavan (2003), foi obtida a partir do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Equação 1).

O modelo comparativo da cinética de pseudo-segunda ordem, baseia-se na análise da capacidade de adsorção na fase do sólido (AKSU, 2001), podendo ser expresso conforme equação 2 descrita anteriormente.

4.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para determinação das isotermas experimentais, massas de 1 g dos materiais adsorventes foram misturadas a 50 mL da solução aquosa de cada corante em tubo Falcon por 135 min para corante AM e 90 min para corante RB. Os ensaios foram conduzidos em uma mesa agitadora com banho-maria (Labor, modelo Banho Metabólico Dubnoff) sob agitação constante de 120 rpm a temperatura de 60 °C e 30 °C para os corantes AM e RB respectivamente, com concentração dos corantes azul de metileno e vermelho remazol de 0 g/L; 0,03 g/L; 0,1 g/L; 0,15 g/L e 0,2 g/L.

Assim foram desenvolvidas as isotermas de Langmuir (Equação 12) e Freundlich (Equação 13).

$$\text{Langmuir: } q = \frac{KbC}{(1+KC)} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\text{Freundlich: } q = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 13})$$

Em que:

q = quantidade de corante adsorvido (mg.g^{-1});

C_{eq} = concentração de equilíbrio (mg.L^{-1});

B = capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K = constante relacionada com energia de ligação (mg.L^{-1});

K_F = coeficiente de adsorção de Freundlich;

n = reatividade dos sítios de ligação (LINHARES et al., 2008).

4.8 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Para determinação do ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico da amostra foi utilizada metodologia adaptada de Park e Regalbutto (1995).

A metodologia consistiu em pesar massas de 0,05 g de amostras do lodo da ETA e do CAG e adicionar a 50 mL de água sob agitação de 120 rpm a 30 °C em soluções com pH inicial de 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0) ajustados com solução de KCl 0,1 M. Após período de uma hora, as amostras foram filtradas em funil e papel filtro qualitativo e posteriormente foram determinados os valores de pH final com a ajuda de um pHmetro, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. O ensaio foi realizado em duplicata.

Para obter o PCZ, correspondente a faixa que o pH se mantém constante, foi plotado o gráfico do pH final *versus* pH inicial e calculada a média dos pontos que tendem ao mesmo valor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para que seja apresentada melhor discussão dos resultados, este item foi dividido em tópicos, sendo curva de calibração dos corantes AM e VR, caracterização físico-química dos materiais adsorventes, constantes cinéticas de adsorção, isothermas de adsorção, caracterização do Lodo da ETA e do CAG em FTIR e PCZ.

5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA AZUL DE METILENO E VERMELHO REMAZOL

Com a curva de calibração realizada no espectrofotômetro Hach uv-vis, modelo DR 5000, foi possível obter o comprimento de onda de 470 nm para o corante azul de metileno expresso na Figura 9.

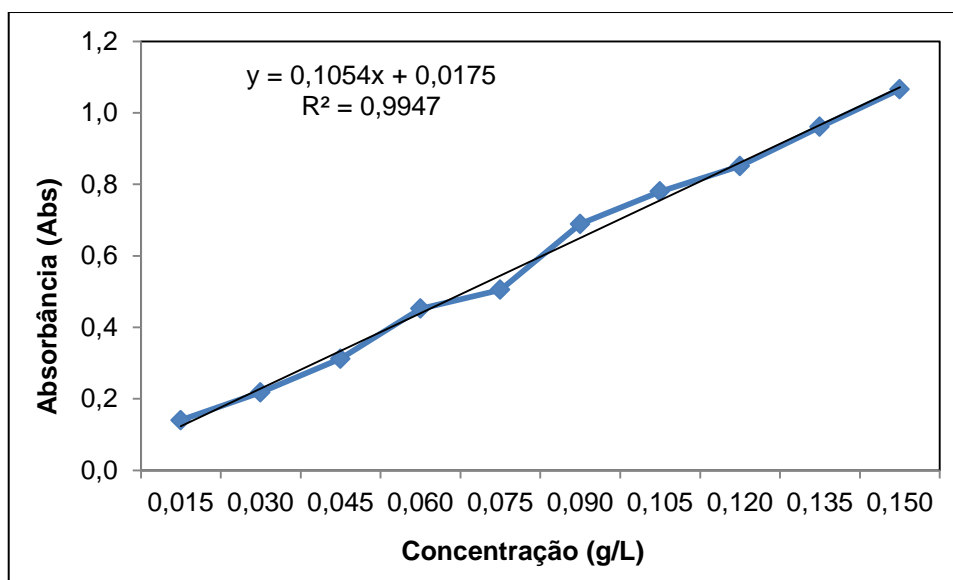


Figura 9 – Curva de calibração do corante azul de metileno no espectrofotômetro. Fonte: autoria própria.

O resultado indica que a curva de calibração obteve uma pequena margem de erro, tendo como base o coeficiente linear (R), que apresentou valor bem próximo a 1, de 0,9947.

O resultado encontrado por Silva, Alves, Vilar (2011) apresentou comprimento de onda superior na margem de 664 nm. Oliveira (2009) apresentou a curva de calibração do azul de metileno a 664 nm com concentrações entre 1,00 e 10,0 mg/L, obtendo nessas condições R^2 de 0,9995, valor próximo em relação ao obtido no estudo que foi de 0,9947. Em testes realizados por Poggere, Lobo (2012), com resíduos químicos contendo azul de metileno, os resultados para o coeficiente de correlação (R^2) foram maior do que 0,99 na curva de calibração.

A curva de calibração realizada para o corante vermelho remazol resultou em comprimento de onda de 450 nm, expresso na Figura 10.

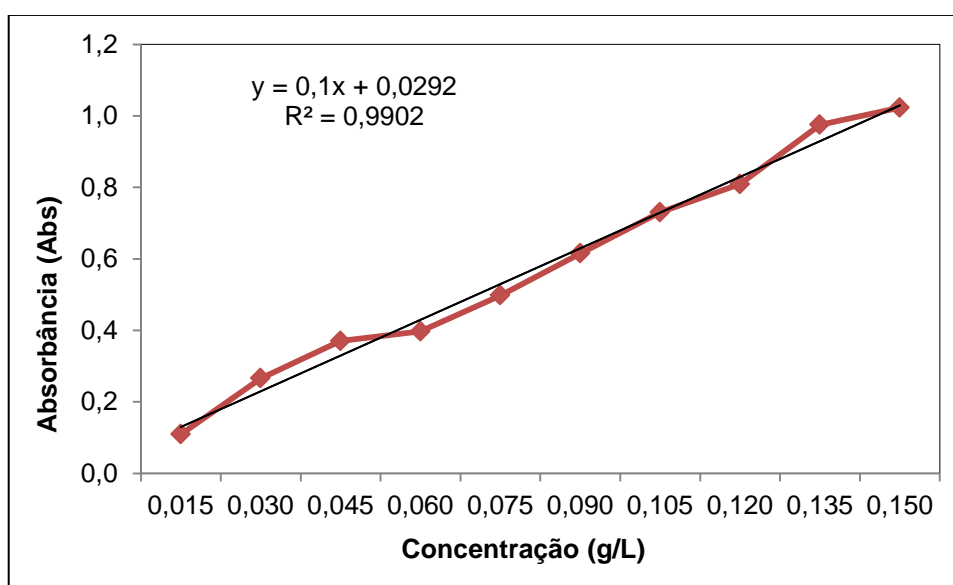


Figura 10 – Curva de calibração do corante vermelho remazol no espectrofotômetro.
Fonte: autoria própria.

O valor encontrado com a curva de calibração do vermelho remazol indica uma baixa margem de erro pelo coeficiente linear apresentar valor próximo de 1. O valor de comprimento de onda obtido foi de 450 nm, resultado inferior ao encontrado por Oliveira, Souza (2003) que foi de 525 nm. Valor semelhante a esse foi identificado por Magdalena (2010), quando testou a adsorção do corante vermelho

remazol em zeólita de cinzas de carvão, encontrando um comprimento de onda 518 nm.

Santos (2012) determinou o comprimento de onda de máxima absorvância do vermelho remazol, ou seja, 520 nm, obtendo um coeficiente de correlação igual a 0,995. Estudando a degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil, Monego (2007), obteve o comprimento de onda de vários corantes, dentre eles do corante vermelho remazol, com valor de 516 nm.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LTA E CAG

Os resultados médios obtidos na caracterização físico-química do lodo de Estação de Tratamento de Água (LTA) e carvão ativado granular (CAG) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados médios da caracterização físico-química das amostras dos materiais adsorventes.

Parâmetros	LTA	CAG*
pH	6,99 ± 0,10	6,24 ± 0,10
Densidade Aparente (g/cm ³)	0,77 ± 0,012	4,15 ± 0,21
Teor de Umidade (%)	2,45 ± 0,47	19,00 ± 1,00
Material Volátil (%)	15,97 ± 1,65	8,00 ± 1,00
Teor de cinzas (%)	12,78 ± 0,24	3,50 ± 0,35
Número de lodo (mg/l ₂ /g)	135,81 ± 0,89	650,00 ± 3,06
Granulometria (diâm. da partícula - µm)		
> 500 µm	98% em massa	96,84% em massa
300 – 150 µm	1% em massa	3,04% em massa
< 150 µm	1% em massa	0,12% em massa
Diâmetro médio (d ₁₀ , d ₅₀ e d ₆₀)	0,75; 5,0 e 6,1	-
Coefficiente de uniformidade	8,13	-
Coefficiente de curvatura	1,59	-

Fonte: autoria própria; *Ikeno (2013).

Os resultados de pH obtidos para CAG apresentam semelhança com aqueles verificados por Garg *et al.* (2004) na faixa de 6,5 a 7,5 e por Rangel *et al.* (2013) de 6,7. Para o LTA, os valores foram semelhantes ao encontrado por Kairanly (2011) de 7,2. Aksu (2001) e Kayranli (2011) obtiveram pH de 7,2, utilizando LTA,

valor similar ao observado neste trabalho. O material denota o pH da amostra, ou seja, as características do material interferem no pH. O valor do pH encontrado na análise do LTA também é muito semelhante ao encontrado de 6,7 por Portella et al. (2003).

O valor da densidade aparente foi de 0,77 g/cm³. Esse resultado encontrado foi superior à obtida por Loureiro (2012) de 0,62 g/cm³ para LTA. Na determinação do teor de material volátil, a área superficial específica e distribuição de porosidade são afetadas, sendo necessária atenção para que as temperaturas não acarretem em combustão do material (LOUREIRO, 2012).

O valor médio do teor de umidade foi de 2,45% para LTA e de 19,00% para CAG. Por esse resultado foi possível notar que o CAG apresentou maior capacidade de retenção de água que o LTA, sendo, portanto um material que suporta maior quantidade de líquidos por sua porosidade. É importante que as moléculas de água sejam removidas do sólido para que não haja interferência na análise, ou seja, para que a atividade não seja reduzida. O valor do teor de umidade encontrado para o CAG de 19,00% foi superior ao valor encontrado por Loureiro (2012) de 6,24%. Para os resultados do teor de cinzas, os valores médios encontrados foram de 12,7% para LTA e 3,5% para CAG, valores superiores ao de 2,5% obtido por Garg *et al.* (2004).

O número de iodo de 650 mg/g para CAG foi superior ao obtido por Loureiro (2012) de 575,37 mg/g. O limite mínimo de 600 mg/g é recomendado na NBR 12073/1991 (ABNT, 1991), o que não foi observado para o LTA com 135,8 mg/g.

Na caracterização granulométrica foi possível observar que mais de 96% dos materiais ficaram retidos em peneiras de diâmetro > 500 µm para CAG e LTA. Este parâmetro é utilizado para análise e conhecimento das partículas dos materiais, uma vez que quanto menores forem essas partículas, maior será sua área superficial, facilitando a adsorção.

5.3 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Para realização dos estudos cinéticos de adsorção utilizou-se o tempo ótimo de adsorção para as amostras de LTA e CAG em ambos os corantes. As amostras

foram testadas variando os corantes, pH e temperatura. Os resultados foram selecionados de acordo com as melhores condições para as amostras de lodo de ETA, uma vez que o trabalho visa expressar a eficiência do LTA comparada à verificada para o CAG. De acordo com o padrão de escolha adotado, o pH de 7,5 que se mostrou menos eficiente nos testes a fim de atingir os objetivos desse trabalho não terão seus resultados apresentados.

Os melhores resultados encontrados nos testes e abordados são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Resultados das amostras com maior eficiência de remoção em função do pH, temperatura e tempo de contato ótimo.

Amostra	Corante	pH	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Eficiência de remoção (%)
Lodo de estação de tratamento de água (LTA)	Azul de metileno (AM)	9,5	60	135	26,36
Carvão ativado granular (CAG)	Vermelho remazol (VR)	5,5	30	90	60,96

Fonte: autoria própria.

Com os resultados do estudo cinético observou-se que o tempo ótimo de remoção com amostra de LTA foi de 90 min a temperatura de 30 °C e pH 5,5 para o corante vermelho remazol e de 135 min a temperatura de 60 °C e pH 9,5 para o corante azul de metileno.

Após o tempo ótimo (135 min e 90 min) de cada corante, a eficiência na remoção diminuiu provavelmente devido ao processo de dessorção.

Na Tabela 4 é apresentado um resumo dos resultados das eficiências de remoção em função do tempo dos ensaios de adsorção com vermelho remazol em LTA e CAG para pH de 5,5.

Tabela 4 – Tempo e porcentagem de remoção do vermelho remazol em LTA e CAG para pH 5,5.

Tempo (min.)	Remoção (%) LTA	Remoção (%) CAG
0	0	0
5	1,13	-7,31
10	4,22	-7,41
15	3,29	-7,62
30	3,50	-6,90
60	6,59	-4,94
90	12,77	-2,06
120	11,12	-1,23
135	7,31	1,44
150	6,59	0,51

Fonte: autoria própria

A seguir é possível observar o tempo ótimo de remoção para o corante vermelho remazol de 90 min para o LTA e 135 min para CAG. Após o tempo ótimo de remoção a eficiência começa a diminuir em decorrência do processo de dessorção (FIGURA 11).

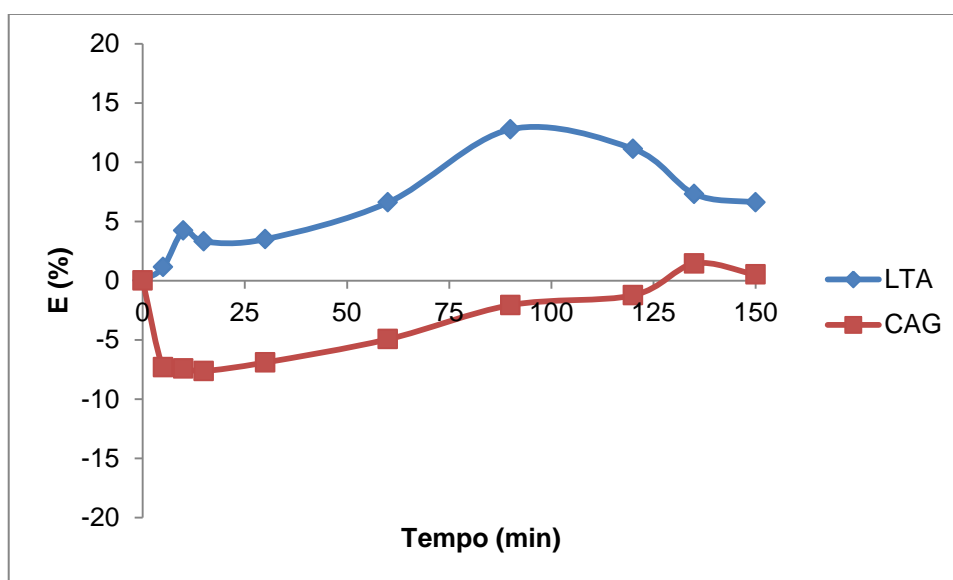


Figura 11 - Cinética de bioadsorção para o vermelho remazol em LTA e CAG para pH 5,5.

Fonte: autoria própria.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 4, é possível notar variação na eficiência da remoção nos primeiros minutos dos ensaios é provavelmente devido à liberação das propriedades do material (LTA) na solução aquosa, que interferiram nos resultados nos primeiros minutos. Como é possível observar tempo ótimo de adsorção foi de 90 min com 12,77% de remoção na Figura 11 e na Tabela 4.

Para o CAG o tempo ótimo de remoção para o corante RB em pH 5,5 foi de 135 min. Os resultados de eficiência obtidos foram negativos, indicando que não houve remoção até os primeiros 120 min de ensaio, mas sim dessorção do corante na solução aquosa. No tempo de 135 min foi verificada maior remoção do corante de 1,44%. O CAG não foi eficiente na remoção do vermelho remazol, com menor eficiência de remoção quando comparado ao LTA nas mesmas condições.

A adsorção para o LTA e o CAG em solução de corante RB e pH 5,5 não apresentou significativa eficiência de remoção, tal comportamento pode ser ocasionado por fracas interações físicas entre o adsorvente e o adsorvato, essa situação segundo Zago (2010), poderia ser explicada por um comportamento repulsivo das interações eletrostáticas, por competição de outros compostos pelo sítio ativo ou até mesmo pelo procedimento analítico inadequado.

Esses resultados podem ser explicados analisando o ponto de carga zero (PCZ) dos materiais estudados onde os valores foram de 6,995 para LTA e 7,06 para CAG. A melhor adsorção para o LTA são com pH tendendo para acidez enquanto que para o CAG são pHs mais básicos.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados das eficiências de remoção em função do tempo dos ensaios de adsorção com azul de metileno em LTA e CAG para pH 9,5.

Tabela 5 – Tempo e porcentagem de remoção do corante Azul de metileno em LTA e CAG para pH 9,5.

Tempo (min.)	Remoção (%) LTA	Remoção (%) CAG
0	0	0
5	-6,92	4,47
10	-8,04	5,69
15	-13,94	4,68
30	-2,74	10,58
60	3,15	18,52
90	14,55	60,96
120	19,43	49,97
135	26,36	46,81
150	10,78	45,29

Fonte: autoria própria

Na Figura 12 é possível observar o tempo ótimo de remoção para o corante azul de metileno em LTA de 135 min e CAG de 90 min para pH 9,5. Após o tempo ótimo de remoção a eficiência começa a diminuir em decorrência do processo de dessorção.

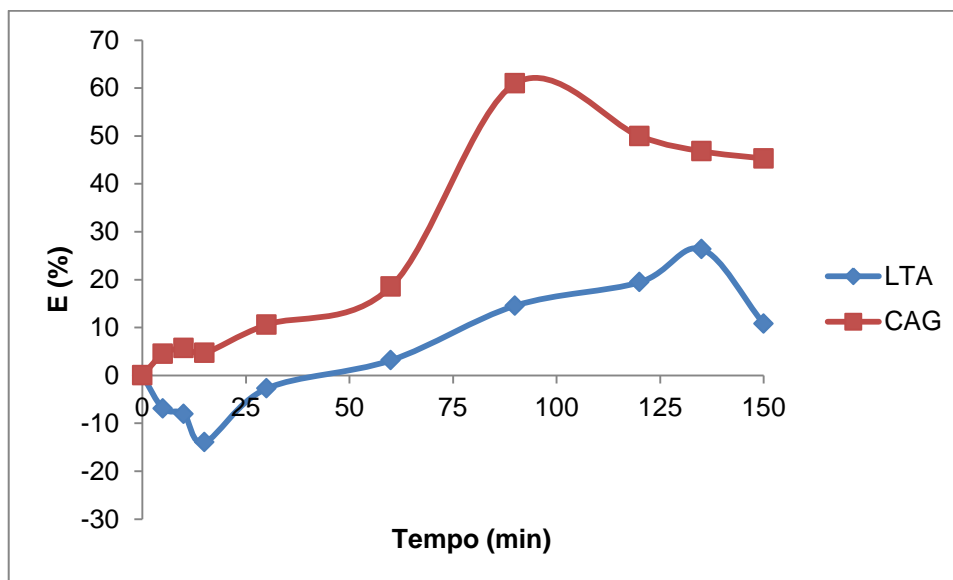


Figura 12 - Cinética de biossorção para do corante Azul de metileno em LTA e CAG para pH 9,5.

Fonte: autoria própria.

Os resultados para a amostra de LTA com corante azul de metileno e pH 9,5 indicaram dessorção nos primeiros minutos. É possível observar que a dessorção decresceu de 8,04% para -2,74% nos tempos de 10, 15 e 30 min. Acredita-se que esse comportamento possa ser explicado pelo LTA utilizado na análise possuir teor de matéria orgânica, que com a alteração do pH e temperatura facilita sua mistura na solução aquosa, passando a liberar matéria orgânica e consequente conferindo cor a solução, explicando esse resultado.

O tempo ótimo observado foi de 135 min com eficiência de 26,36%. Após 30 min iniciais, foi verificado aumento na adsorção para 3,15%, 14,55%, 19,43% até o tempo de 135 min, seguida novamente de dessorção.

Candido et al. (2012) testou azul de metileno para adsorção de materiais alternativos e os resultados apresentaram alta porcentagem de remoção do corante, com 97,5% de remoção com casca de arroz, 97,1% com pó de serragem. A adsorção do azul de metileno em LTA no presente estudo demonstrou pouco mais de 26%, indicando uso como material alternativo.

De acordo com os resultados do experimento com corante azul de metileno, CAG e pH 9,5 foi possível observar maior eficiência de remoção (60,97%). O tempo ótimo para o CAG foi de 90 min com eficiência de remoção de 60,97% do corante AM. A partir da Figura 12 e os dados da Tabela 5, foi observado pico de adsorção depois de 90 min. Questão a ser observada é que a adsorção foi rápida até os 90 min, porém após esse período a dessorção se deu mais lentamente.

Para a condição dada de pH 9,5 e corante azul de metileno a 60 °C, o CAG apresentou maior eficiência de remoção com 61% em comparação ao LTA com pouco mais de 26%.

Ikeno (2013) identificou em seu trabalho porcentagens de remoção de 72,1% e 74,8% nas temperaturas de 40 °C e 50°C, respectivamente. O tempo de equilíbrio foi de 90 min, como o encontrado neste trabalho. Esse tempo é considerado relativamente baixo, em relação a outros trabalho como de Yan e Viraravhan (2010) realizou o experimento durante 10 h a 26°C.

Foi possível observar ainda que para o corante azul de metileno, quanto maior a temperatura e o pH melhor é a adsorção do corante. Para o corante vermelho remazol, a maior eficiência foi observada para menor temperatura e pH.

É possível que a adsorção do corante AM em temperaturas mais elevadas seja mais eficiente, como foi observado por Tramontin et al. (2011), quando obteve 96,63% de remoção a temperatura de 300 °C.

Oliveira, Furlan, Zambiasi (2011), encontraram eficientes resultados de remoção utilizando 200, 100 e 50 mg do corante azul de metileno em carvão, com resultados de 50, 60 e 98% de remoção, respectivamente, com equilíbrio de adsorção entre 70, 100 e 200 min.

Em estudos utilizando materiais alternativos como adsorventes, há o trabalho realizado por Perini et al. (2012) em que utiliza resíduos da bananicultura para remoção de corantes têxteis. Com 1,2 g de fibras desses materiais com 100 mL de solução, foi possível remover de 50 a 60% dos corantes.

É possível considerar com base nos resultados, que nos primeiros 30 min do experimento os dados apresentam-se instáveis, não oferecendo respostas significativas sobre a eficiência de remoção do material. Para futuros trabalhos, é válida a consideração para utilização dos resultados a partir dos 30 min de experimento.

Uma das melhores formas de verificar os melhores ajustes matemáticos para os resultados dos estudos cinéticos é pela análise dos valores de correlação (R^2) (NUNES, 2009). É importante a relação entre os modelos que apresentem elevados valores de ajuste, ou seja, R^2 próximo de 1,00.

Os resultados cinéticos de biossorção dos corantes da ordem de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, são apresentados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de biossorção do corante Vermelho Remazol em LTA e CAG para pH 5,5.

Constantes Cinéticas de Biossorção							
Amostras	q_e (exp.) (mg.g ⁻¹)	Pseudo primeira-ordem			Pseudo segunda-ordem		
		q_e (calc.) (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (calc.) (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
LTA	0,124	0,112	0,010	0,807	0,070	0,936	0,749
CAG	0,085	0,101	0,011	0,953	-0,012	4,684	0,859

Fonte: autoria própria.

Como pode ser observado na Tabela 6, os valores de q_e experimental foram similares aos valores do q_e calculado para a amostra de LTA. Os resultados obtidos indicaram que os dados experimentais que melhor se ajustaram para cinética foram de pseudo-primeira ordem, com valor do coeficiente de correlação (R^2) de 0,807, inferior a 1,0.

Pela Tabela 6, analisando os resultados para CAG, é possível observar que os resultados não ajustaram para q_e (exp) e q_e (cal), apresentando q_e (calc) para pseudo segunda ordem negativo, o que indica dessorção do corante no material. No entanto para as constantes cinéticas de bioadsorção do corante RB em CAG, pH 5,5, de pseudo-primeira ordem, o q_e (exp) e o q_e (calc) apresentaram-se próximos.

Nestas condições dos ensaios, os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de pseudo-primeira ordem com valor de R^2 de 0,953, próximo a 1,0. Esse resultado significa que a adsorção do corante vermelho remazol no CAG se deu em monocamada, típica de adsorção química e de efeito rápido (PORPINO, 2009).

Costa, et al., (2009) utilizou casca de arroz para adsorver o corante vermelho remazol em concentração de 100 mg/L e obteve resultados de q_e (exp) e q_e (calc) de 8,0 e 10,8 mg/g, respectivamente, com R^2 de 0,921, próximo a 1,0.

Na Tabela 7 é apresentado um resumo dos resultados obtidos com estudos cinéticos de bioadsorção do corante azul de metileno da ordem de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem para LTA e CAG com pH 9,5.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos de bioadsorção do corante Azul de metileno em LTA e CAG para pH 9,5.

Constantes Cinéticas de Bioadsorção							
Amostras	q_e (exp.) (mg.g ⁻¹)	Pseudo primeira-ordem			Pseudo segunda-ordem		
		q_e (calc.) (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (calc.) (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
LTA	0,245	0,356	0,012	0,875	454,545	5,82431E-05	0,818
CAG	0,568	0,556	0,005	0,971	370,370	0,000482781	0,962

Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos com as constantes cinéticas do corante azul de metileno em LTA, apresentaram constantes cinéticas de $0,012 \text{ min}^{-1}$ para pseudo-primeira ordem e $5,82431\text{E-}05 \text{ min}^{-1}$ para pseudo-segunda ordem. Para o modelo de pseudo-primeira ordem, o q_e experimental de $0,245 \text{ mg.g}^{-1}$ se mostrou relativamente próximo ao q_e calculado de $0,356 \text{ mg.g}^{-1}$, com valor de R^2 de 0,875, menor que 1,0.

Os dados experimentais apresentaram melhor ajuste para o modelo de pseudo-primeira ordem com R^2 de 0,875, pouco superior ao modelo de segunda ordem de 0,818.

Observando os resultados das constantes cinéticas de bioadsorção com corante azul de metileno em CAG na Tabela 7, é possível observar valores próximos de q_e (exp.) e q_e (calc.) no modelo de pseudo-primeira ordem, com valores de $0,568 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,556 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

O modelo que melhor se ajustou foi de pseudo-primeira ordem com R^2 de 0,9719, próximo a 1,0, indicando adsorção em monocamada, típico de adsorção química e efeito rápido (PORPINO, 2009).

De forma geral as constantes de bioadsorção no CAG foram mais significativas com melhor R^2 para os dois corantes.

Para o LTA o melhor comportamento foi observado na remoção de azul de metileno e pH 9,5 com valor de R^2 de 0,8758.

O corante com melhores resultados foi o azul de metileno para ambos os materiais adsorventes para o modelo de pseudo-primeira ordem, com valores de R^2 mais próximos a 1,0.

5.4 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

A partir dos resultados experimentais as isotermas foram ajustadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich nas suas formas linearizadas.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos do ajuste das isotermas de bioadsorção do vermelho remazol e azul de metileno em LTA e CAG.

Tabela 8 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para bioissorção de vermelho remazol e azul de metileno em LTA e CAG.

		Modelos Matemáticos					
Corante	Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
		B	K_T	R^2	K_F	1/n	R^2
Vermelho remazol	LTA	2,473193	0,034214	0,0952	0,11024	0,757744	0,512863
	CAG	0,007725	-0,11148	0,145207	260827,6	-6,50271	0,050318
Azul de metileno	LTA	-4,04067	-0,03713	0,767017	0,100446	1,364003	0,984374
	CAG	0,282338	-0,23533	0,968529	4,965208	-1,01099	0,936071

Fonte: autoria própria.

De acordo com a Tabela 8, é possível observar melhor ajuste cinético para o modelo de Freundlich com R^2 de 0,51 quando comparado ao modelo de Langmuir com R^2 de 0,09. Não foi possível observar ajuste dos dados da bioissorção do remazol pelo CAG, pois R^2 resultou em 0,14 para o modelo de Langmuir e 0,00218 para o modelo de Freundlich.

Em função da eficiência de remoção do material com o azul de metileno, é possível mensurar que tal resultado para esse experimento seja dado em função do corante não ser um bom adsorvente para o material testado nas condições testadas.

O parâmetro K_F é a constante de Freundlich e o parâmetro 1/n fornece informações sobre a isoterma e indica se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável (Lázaro et al., 2008). Para a isoterma de Langmuir, K_T é a constante da isoterma de Langmuir e B é a constante relacionada a capacidade máxima de bioissorção (Linhares et al., 2008).

O parâmetro K_F de 0,11 indica a capacidade de adsorção e o parâmetro 1/n de 0,75 mostra que a adsorção do vermelho remazol em LTA é favorável, pois o valor resultou entre 0 e 1. Koroishi, et al., (2000) obteve valores para K_F de 225,39e 1/n de 0,24, com R^2 de 87,60 na adsorção de vermelho remazol sem controle de pH.

Costa et al., (2009) em seu trabalho com casca de arroz como adsorvente do corante vermelho remazol, obteve K_f de 1,79 e 1/n de 3,60, o valor de R^2 foi de 0,96 para pH de 2,0. A constante máxima de bioissorção para isoterma de Langmuir foi de 10,2 mg/g, com valor da constante de Langmuir (K) de 0,022 e R^2 de 0,99. Segundo trabalho realizado por Filho et al. (2014) com resíduo de malacocultura como adsorvente para o corante Vermelho Remazol, foi possível obter as isotermas de Langmuir e Freundlich com variações de três diferentes temperaturas (30, 45 e 60 °C) com resultados de K_T e de 4,55; 3,76 e 3,20 e R^2 para as três temperaturas de

0,93; 0,94 e 0,95, respectivamente para Langmuir. Para as isotermas de Freundlich os valores de K_F foram de 4,50; 3,99; 3,19 e R^2 de 0,89; 0,88 e 0,93.

Para os resultados de bioadsorção do vermelho remazol em CAG os parâmetros K_F e $1/n$ de 260827,6 e -6,50, respectivamente, indicaram que a adsorção do vermelho remazol em CAG não é favorável, pois o valor resultou inferior a 0, indicando dessorção.

Magdalena (2010) utilizou o corante RB em solução aquosa utilizando zeólitas de cinzas de carvão e obteve valores para K_F de 0,92 e $1/n$ de 32,8, com R^2 de 0,719 adicionando NaCl 5%. Para Langmuir o R^2 foi de 0,993.

O maior valor do coeficiente de correlação (R^2) foi observado para o modelo matemático de Langmuir, porém ainda muito inferior a 1,0. O valor de K_T negativo (-0,11) indica a dessorção do material.

Para os resultados obtidos através das isotermas de bioadsorção do azul de metileno em LTA, os resultados indicaram melhor ajuste para o modelo de Freundlich com R^2 de 0,98 quando comparado ao modelo de Langmuir com R^2 de 0,76.

Os parâmetros de K_F e $1/n$ foram de 0,10 e 1,36, respectivamente. Para B e K_T os valores deram negativos, -4,04 e -0,03 respectivamente, indicando que o modelo de Langmuir não se enquadrou com eficiência as condições de adsorção do corante azul de metileno em LTA.

Os resultados para bioadsorção do azul de metileno para CAG resultaram similares para o modelo de Freundlich com R^2 de 0,94 e Langmuir com R^2 de 0,97.

Com base em dados de Li et al., (2011), foi possível observar os resultados para isotermas utilizando carvão ativado como adsorvente do corante azul de metileno, onde para Langmuir obteve R^2 de 0,95 e para Freundlich R^2 de 0,90, para temperatura de 30 °C.

Resultados de Xin-Hui, Srinivasakannan, Jin-sheng (2014), compararam isotermas de bioadsorção utilizando azul de metileno em três diferentes temperaturas (25, 30 e 35 °C), para Langmuir os valores de R^2 0,99 para as três temperaturas, já para Freundlich os resultados obtidos foram de 0,96; 0,95 e 0,90, respectivamente. Pelo comportamento das isotermas de Freundlich no experimento é possível observar que conforme a temperatura aumenta o R^2 diminui expressivamente.

Os valores das constantes negativas são em comum as encontradas por Fungaro, Bruno (2009) que com zeólitas de cinza de carvão com corante azul de

metileno, obtiveram suas constantes de Langmuir e Freundlich negativos. Isso indica que os dados não se ajustaram ao modelo de adsorção e que a heterogeneidade na superfície ou nos poros influencia na adsorção do corante.

Foi possível notar com o ajuste dos dados experimentais que o LTA adsorveu melhor o corante azul de metileno comprovado pela isoterma de Freundlich com R^2 de 0,98; e o CAG adsorveu melhor o corante azul de metileno pela isoterma de Langmuir com valor de Langmuir com valor de R^2 de 0,96.

Com o mesmo corante o comportamento dos dois diferentes materiais apresentou melhores resultados para diferentes ajustes. Como no caso do LTA que apresentou melhor ajuste para o modelo de Freundlich para ambos os corantes testados e o CAG que apresentou melhor ajuste para o modelo de Langmuir.

Através das isotermas de biossorção obtidas, pode-se comparar os modelos de Langmuir e Freundlich com os dados experimentais. As isotermas experimentais são apresentadas pela variação da concentração final do efluente (C_e) *versus* a concentração adsorvida pelo material (q_e).

Na figura 13 segue os resultados das isotermas de biossorção do RB em LTA para pH de 5,5 em função da variação da concentração final do efluente (C_e) *versus* a concentração adsorvida pelo material (q).

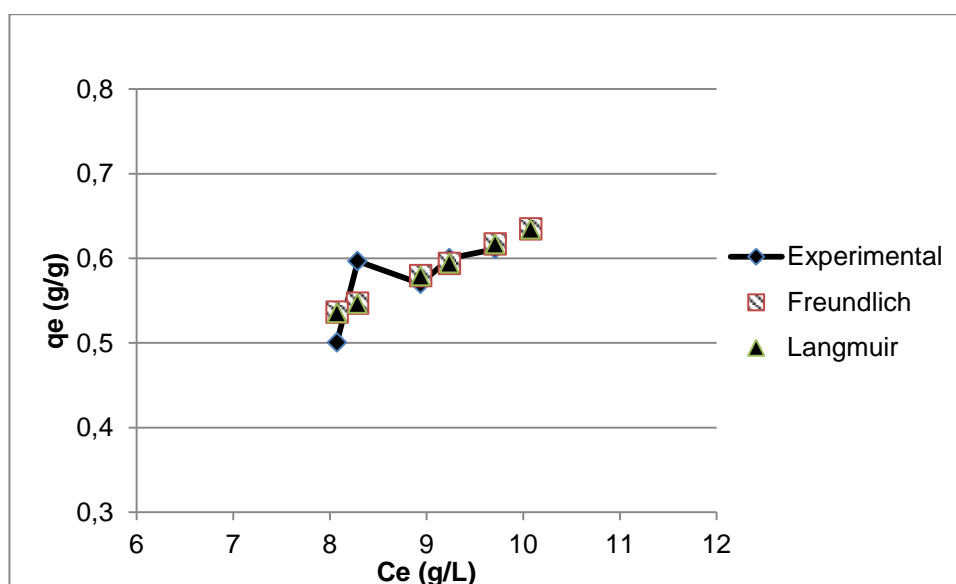


Figura 13 - Isotermas de biossorção do vermelho remazol em LTA estimadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich para pH 5,5. Fonte: autoria própria.

Na Figura 13, é possível notar que as isotermas apresentam comportamento do tipo H, ou seja, um comportamento especial de curva do tipo L. Com a presença desse tipo de curva é possível observar a alta afinidade da superfície do adsorvente pelo soluto adsorvido (GILES et al., 1960) (Figura 8).

O ajuste das isotermas de bioadsorção do vermelho remazol em CAG é apresentado na Figura 14 em função da variação da concentração final do efluente (C_e) versus a concentração adsorvida pelo material (q).

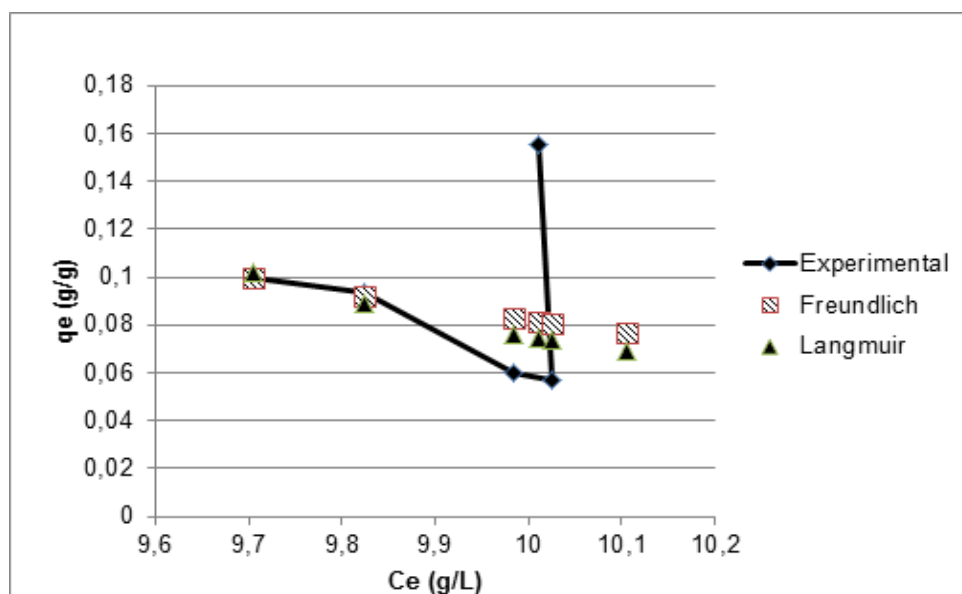


Figura 14 - Isotermas de bioadsorção do vermelho remazol em CAG estimadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich para pH 5,5.
Fonte: autoria própria.

O comportamento das isotermas para o vermelho remazol em CAG foi classificado de acordo com Giles et al. (1960), figura 14 como de modelo H e subgrupo mx. Esse resultado é um caso raro e indica que as interações adsorbato-adsorbato aumentam muito mais rapidamente que as atrações ligadas ao adsorbato-adsorvente em altas concentrações do adsorbato. Essa isoterma apresenta um valor máximo em altas concentrações.

Em análise da figura 16 foi possível considerar que se o ponto experimental que corresponde ao C_{eq} de 10,011 g/L for desconsiderado do gráfico, o ajuste corresponderia a um R^2 para isoterma de Langmuir de 0,935 e para isoterma de Freundlich de 0,939. Valores próximos a 1,0 e superiores aos de R^2 encontrados anteriormente de 0,14 e 0,05 respectivamente. Com esse ajuste do ponto as

variáveis B e K_T da isoterma de Langmuir corresponderiam a 0,003766 e -0,1067. Para a isoterma de Freundlich as variáveis K_F e $1/n$ foram de 4,06E+17 e -18,8278 respectivamente. Sendo assim, é possível considerar uma melhora considerável nos resultados com a extinção do ponto que se apresenta fora da linha.

A seguir na Figura 15, são apresentadas as isotermas de bioadsorção do azul de metileno em LTA em função da variação da concentração final do efluente (C_e) *versus* a concentração adsorvida pelo material (q).

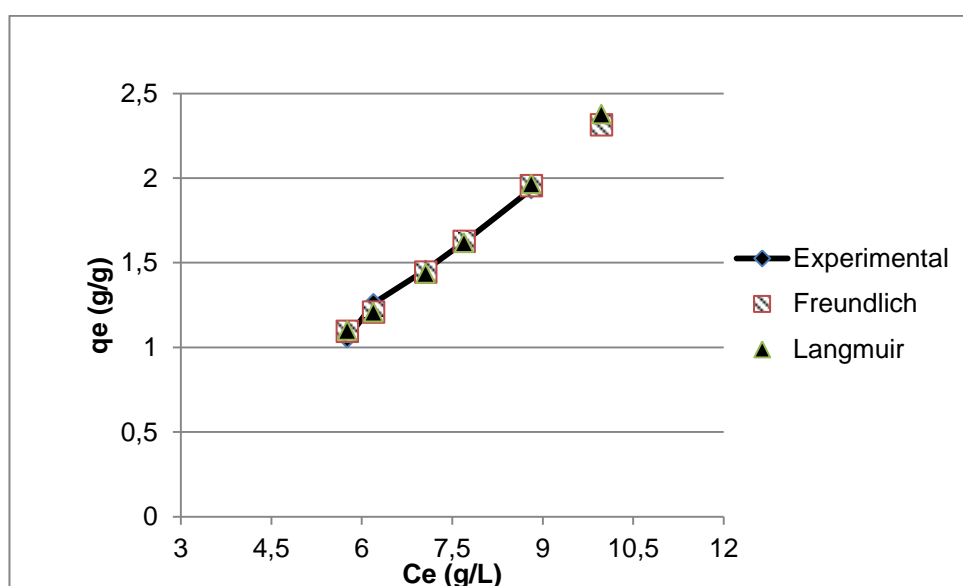


Figura 15 - Isotermas de bioadsorção do azul de metileno em LTA estimadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich para pH 9,5.
Fonte: autoria própria.

Ao observar as Figuras 6 e 7, nota-se que o comportamento dos modelos foi linear, com isoterma do tipo C (MAGDALENA, 2010). A isoterma do tipo C compreende uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, apresentando aspecto linear, condições favoráveis em substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (MAGDALENA, 2010).

Tambosi (2008) obteve isotermas com comportamento linear de adsorção com carvão ativado Norit® 830 GAC, ou seja, a quantidade adsorvida aumentou conforme o aumento da concentração de equilíbrio.

O ajuste das isotermas de bioadsorção do azul de metileno em CAG é apresentado na Figura 16 em função da variação da concentração final do efluente (C_e) *versus* a concentração adsorvida pelo material (q).

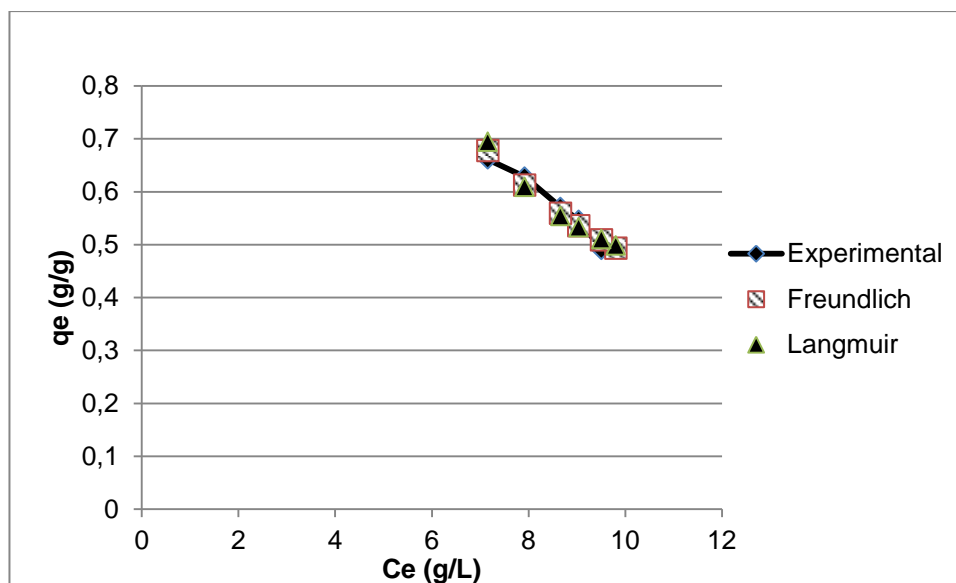


Figura 16 - Isotermas de biossorção do azul de metileno em CAG estimadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich para pH 9,5.
Fonte: autoria própria.

De acordo com a Figura 16 é possível observar comportamento característico do subgrupo mx com modelo S (sigmoidal) do corante azul de metileno em CAG.

De acordo com Giles et al. (1970), nesse modelo, as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. O autor descreve que em altas concentrações do adsorbato, as interações entre adsorbato-adsorbato aumentam mais rapidamente que as atrações adsorbato-adsorvente. Ainda descreve que a isoterma Sigmoideal expressa adsorção cooperativa, ou seja, as moléculas do soluto são adsorvidas em conjuntos.

As características da isoterma Sigmoideal tem alta relação com o subgrupo mx, encontrados nesse trabalho.

É possível observar que as isotermas para adsorção dos corantes em carvão ativado granular (CAG) apresentaram comportamentos semelhantes no subgrupo mx. No entanto, essas isotermas são pouco favoráveis na adsorção dos corantes.

O lodo de estação de tratamento de água (LTA) se mostrou favorável para ambos os corantes, com modelo de isoterma classificado como H com comportamento especial de curva do tipo L e C que indicam que o número de sítios ativos é constante.

Debrassi et al. (2011) verificou que o modelo de Langmuir Freundlich foi o mais eficiente no ajuste da adsorção do corante vermelho remazol 133 em partículas magnéticas de N-laurilquitosana, indicando que estas apresentam mais de um sítio de adsorção. Segundo esses autores, as partículas demonstraram potencial para remoção deste corante em efluentes têxteis.

5.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise de infravermelho (FTIR) foi utilizada visando à identificação dos principais compostos presentes no LTA e no CAG.

A interpretação do espectro FTIR foi baseada na revisão da literatura (GULNAZ, *et al.* 2006; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE (2007); VASQUES, 2008; JUNIOR, 2012) e alguns grupos funcionais identificados estão apresentados na Tabela 17 e 18.

Abaixo segue a Figura 17 com os espectros de infravermelho para o LTA.

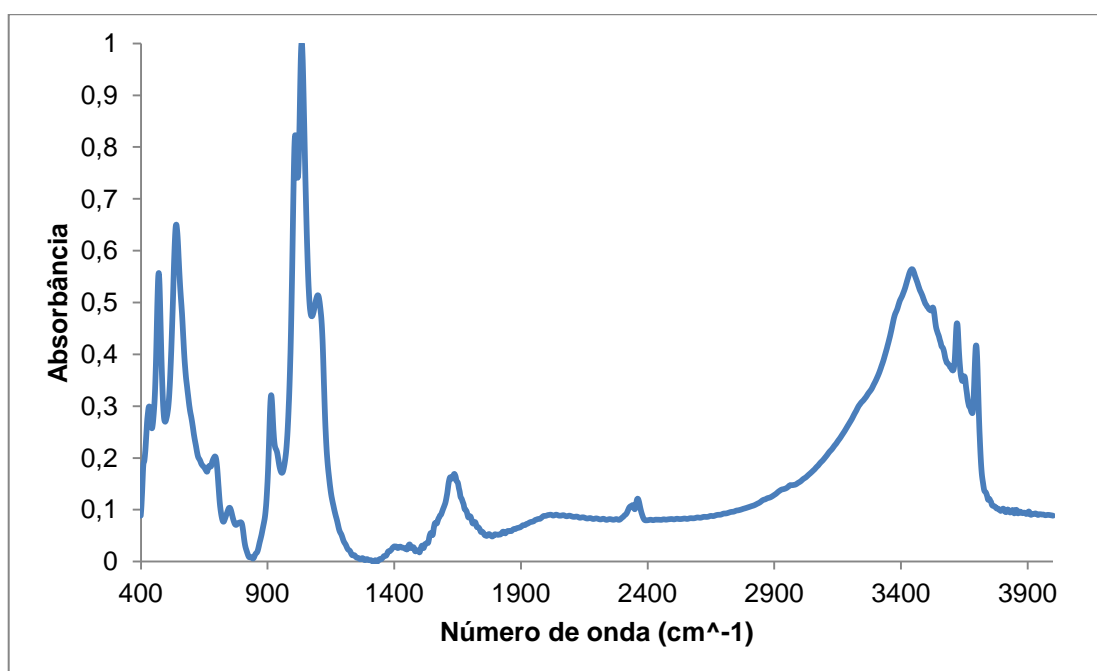


Figura 17 - Espectros de Infravermelho (FTIR) para o lodo de estação de tratamento de água. Fonte: autoria própria.

Através da análise dos resultados da amostra de FTIR de LTA foi possível identificar diferentes grupos relacionados ao material. Os resultados dos espectros obtidos com a amostra de LTA são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 - Principais grupos funcionais observados através da análise de infravermelho em LTA.

Número de Onda (cm⁻¹)	Grupo Funcional
1000 - 1180	C-O
1630	C=O
1634	C=C
1684	C=O
3000 - 3700	C-OH
3525 - 3620	N-H

Fonte: autoria própria.

Na faixa de 1000 a 1100 cm⁻¹ a banda esta associada à parte das cadeias de polissacarídeos, carboidratos, celulose ou hemicelulose residual, ou ainda, impurezas de silicates.

A parte espectral correspondente ao pico de 1630 cm⁻¹ possivelmente esta associada a agrupamentos carbonílicos (C=O), isto porque, se tratando de matéria orgânica esses agrupamentos podem ser provenientes de substâncias oxidadas e ácidos graxos.

O pico 1634 cm⁻¹ apresenta característica de material humificado apresentando duplas ligações (C=O). O pico 1684 cm⁻¹ por sua vez caracteriza-se pela presença de grupamentos carbonílicos de amida (C=O).

A região de 3525 e 3620 cm⁻¹ caracteriza-se por picos de estiramento de grupos N-H. Picos com alargamento expressivo foi identificado na faixa entre 3000 e 3700 cm⁻¹, com picos correspondentes a vibrações de estiramento (-OH) de umidade residual e de grupamentos carboxílicos. A banda no pico 2400 cm⁻¹ pode ser atribuída ao CO₂ retido na amostra, resultante da decomposição da matéria orgânica presente na amostra.

Na Figura 18 são apresentados os resultados dos espectros de infravermelho para o CAG.

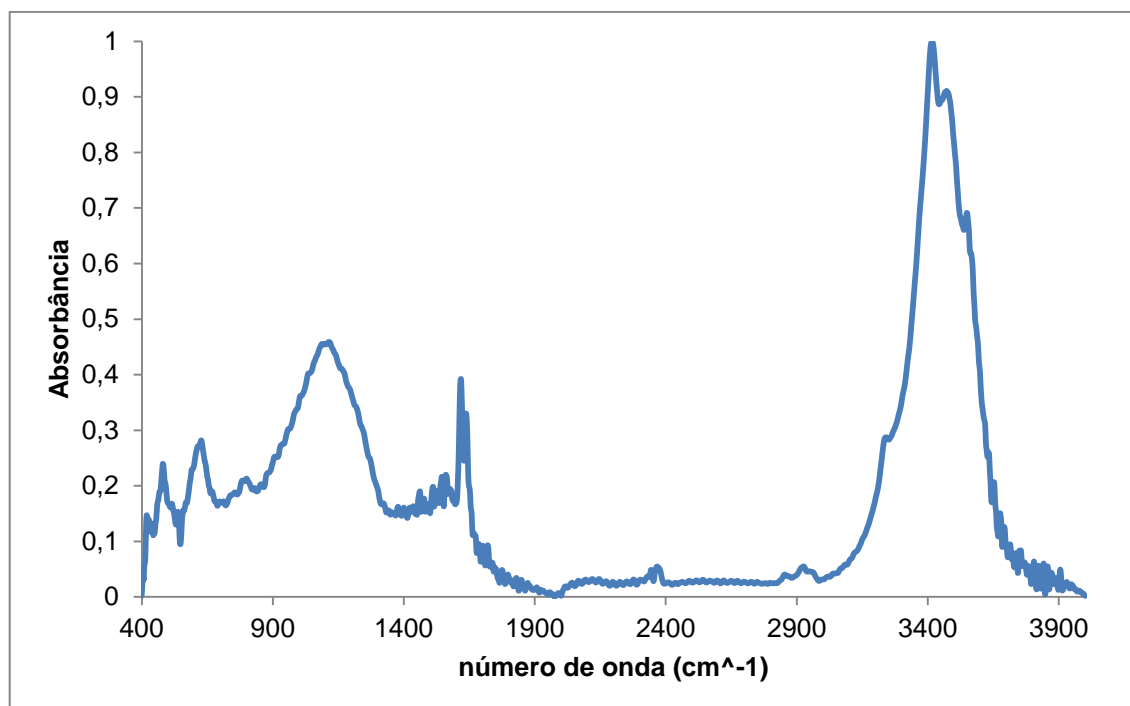


Figura 18 - Espectros de Infravermelho (FTIR) para o carvão ativado granular.

Através da análise dos resultados foi possível identificar diversos grupos funcionais, muitos deles atribuídos a composição dos materiais testados.

Os espectros obtidos com o CAG são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Principais grupos funcionais observados através da análise de infravermelho em CAG.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
1000 – 1180	C-O
1500-1670	C=O
3400	C-OH

Fonte: autoria própria.

Os resultados encontrados para CAG foram semelhantes aos encontrados por Vasques (2012), no qual afirma ser possível identificar a presença de bandas largas intensas com ligações intermoleculares de hidrogênio vibrando na frequência de 3400 cm⁻¹ que pode ser atribuído a vibração de ligações -OH de compostos que contenham grupos carboxílicos e hidroxílicos. Presença de ácidos carboxílicos é confirmada pela presença da banda de absorção C=O por volta de 1600 cm⁻¹. Vasques (2012) ainda encontrou a absorção devido à vibração do C-O entre 1300 e

900 cm^{-1} , muito semelhante ao encontrado na amostra de CAG com vibração do C-O entre 1000 e 1180 cm^{-1} .

A partir dos resultados é possível observar a janela espectral 1500-1680 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos fenóis e amidas devido à absorção das ligações C-O.

Na banda 3400 cm^{-1} é possível observar a diminuição da intensidade das bandas, característica de estiramento vibracional de grupos OH, preferencialmente presentes nas bordas dos gráficos (BRUM et al., 2008).

O pico na região de 1000 a 1180 cm^{-1} indica a presença de carbonos, comuns em materiais à base de carbono (TERZYK, 2001).

Segundo dados de Pakula et al. (2007) os espectros do FTIR confirmar que o tratamento sob vácuo das amostras minimiza a presença de picos característicos de complexos oxigenados, em especial grupamentos ácidos, porém nos resultados amostrais do corante AM, foi possível observar picos nas bandas de 1500 a 1670 cm^{-1} , que indicam a presença de ácidos carboxílicos na amostra.

5.6 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico é definido como o pH em que a superfície do sorvente possui carga neutra. A determinação do PCZ é importante visto que o pH do sistema afeta o processo de sorção pela dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos na superfície do sorvente. Esta mudança de pH afeta a cinética do equilíbrio característico dos processos de sorção (ZANELLA, 2012).

O ponto de carga zero de um material é um parâmetro importante a ser considerado, pois fornece informações sobre os fatores que atuam sobre a superfície do material em estudo e fornece informações úteis sobre o comportamento de cargas na superfície dos adsorventes em função do pH do meio. Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH, que afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e as espécies do adsorvato (DA SILVA, 2010).

Existe uma relação entre o ponto de carga zero (pH_{pcz}) e a capacidade que um adsorvente tem de adsorção (ABIA E USUQUO, 2006). A adsorção de cargas

positivas em qualquer adsorvente será favorecida para operações a valores de pH maiores que o do pH_{pcz} , enquanto que a adsorção de cargas negativas será favorecida para operação abaixo do pH_{pcz} .

O PCZ foi determinado para o lodo de estação de tratamento de água (LTA) e carvão ativado granular (CAG). Para tal, realizou-se média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final.

Na Figura 19 é apresentada a variação da diferença do pH inicial e final (após o ensaio) em função do pH inicial para o LTA.

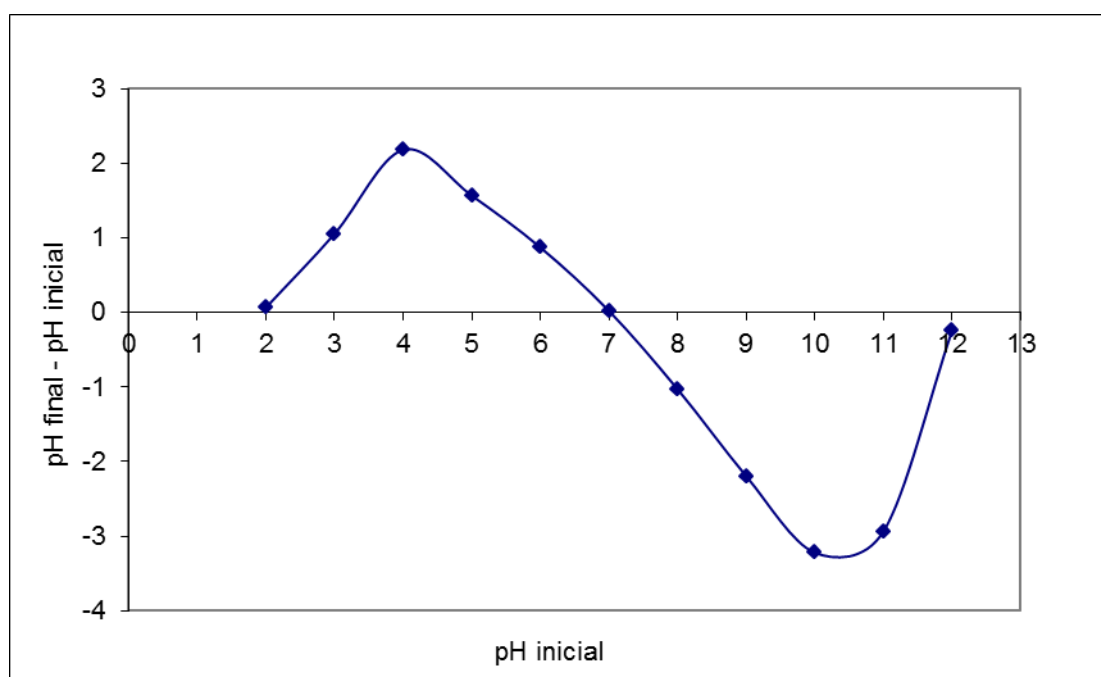


Figura 19 – Curva para determinação do ponto do PCZ para o LTA.

O ponto de carga zero para o LTA resultou em pH de 6,995, como pode ser observado na Figura 21. É possível estimar o aumento na retenção de prótons, com aumento do pH_i até próximo de 4,0.

Após pH 4,0, a retenção diminui gradativamente até que em pH_i próximo de 7,0 as cargas positivas e negativas se equivalem, etapa conhecida como ponto de carga zero, isto porque é a etapa em que a curva intercepta o $pH = 0$. O pH encontrado foi de 6,99.

Após o ponto de carga zero e a diminuição da retenção de prótons ocorre novamente a atração dos prótons pela superfície dos materiais. Comportamento

semelhante foi notado por Pinto (2010) que observou ponto de carga zero de 6,4 utilizando serragem de madeira.

Na Figura 20 é apresentada a variação da diferença do pH inicial e final (após o ensaio) em função do pH inicial para o CAG.

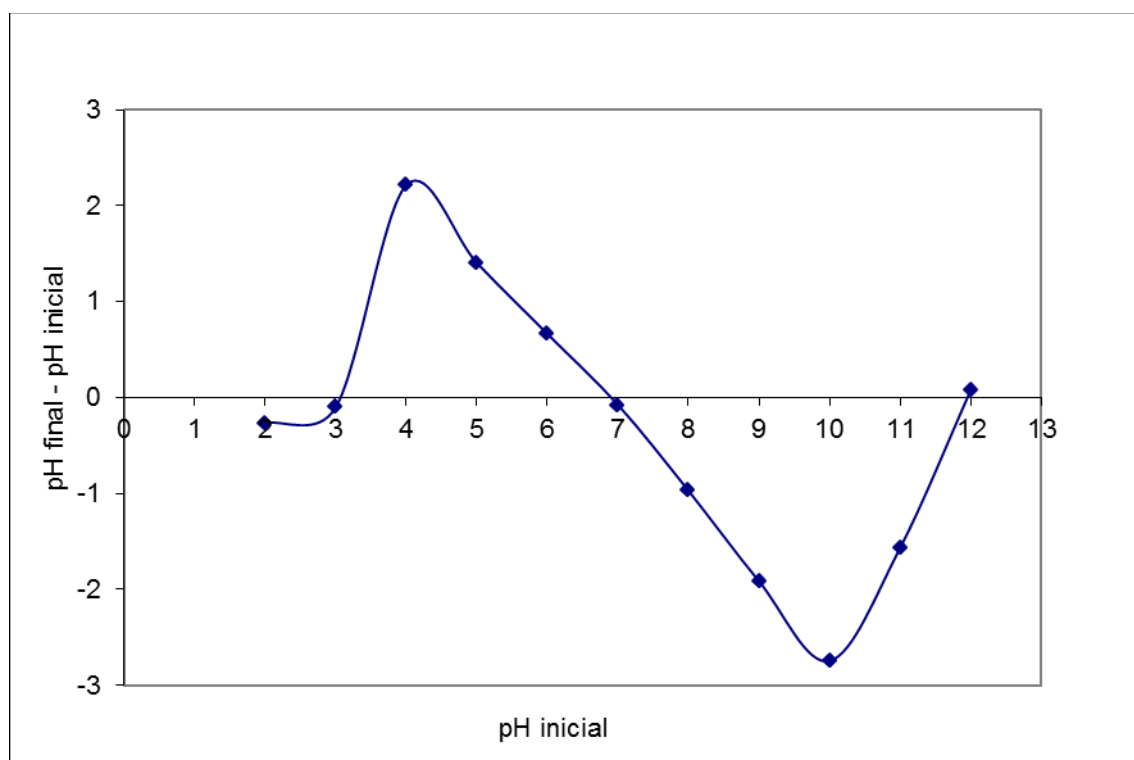


Figura 20 - Curva para determinação do PCZ para o CAG.

O valor encontrado para o ponto de carga zero do carvão ativado granular foi de 7,06, sendo que com este valor considera-se que o material atua como uma solução tampão. Este resultado obtido é semelhante aos verificados por Zanella (2012) que obteve PCZ na faixa de 7,16 e 7,53 para CAG.

A sorção de cátions é favorecida quando o pH da solução é maior que o PCZ, enquanto que a sorção de ânions é favorecida em valores de pH menores que o PCZ. No entanto, a sorção específica de cátions desloca o pH_{PCZ} para valores mais baixos, assim, a sorção específica de ânions desloca o pH_{PCZ} para valores mais elevados (ZANELLA, 2012).

O pH encontrado assemelha-se ao encontrado por Junior (2012) em que os valores de pH_{PCZ} foram de 7,3 e 6,7, com concentração de 20 mL de solução de

ibuprofeno e paracetamol em 0,10 g de carvão, ajustadas com 1 mol/L de sal de NaCl e 0,1 mol/L de NaOH, por Mourão et al. (2011) 7,05 em carvão ativado lavado com ácido nítrico.

No gráfico do ponto isoelétrico do CAG em função do pH inicial é descrito o comportamento da carga na superfície da amostra. Em pHs baixo há pouca retenção de prótons pelos materiais, aumentando o pH_f , sendo que o pH_i permanece constante até 3,0. Após isso a retenção de prótons aumenta. Isso acontece até pH_i próximo de 6,0. A partir daí essa retenção diminui gradativamente e em pH_i próximo de 7,0 as cargas positivas e negativas são equivalentes. Esse ponto é chamado de ponto de carga zero, que corresponde ao ponto em que a curva intercepta o $pH=0$. O valor encontrado em $pH = 0$ atua como solução tampão, este resultado obtido de 7,05 é semelhante aos verificados por Zanella (2012) que obteve o PCZ na faixa de 7,16 e 7,53 para CAG (ZANELLA, 2012).

O carvão ativado apresenta superfície apolar ou apenas ligeiramente polar como resultado da existência de grupos funcionais de óxidos e impurezas. Porém, a carga superficial do carvão ativado é dependente do pH da solução no qual é inserido, apresentando carga positiva em pH inferior ao valor correspondente ao ponto de carga zero e carga positiva em valores de pH superiores a esse valor (ZANELLA, 2012).

Segundo Castilla (2004), quando o pH da solução é menor que o pH_{pcz} , a carga superficial total ou externa, fica carregada positivamente, dessa forma os carvões ácidos tem pH_{pcz} menor que 7, enquanto que os básicos tem um pH_{pcz} maior que 7. Diante de tal afirmação, é possível dizer que o carvão utilizado é básico.

6 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso foi possível concluir que:

As características físico-químicas encontradas para o lodo da estação de tratamento de água e para o carvão ativado granular, influenciam diretamente no experimento. Os valores de pH para LTA foi de 6,99 e para CAG de 6,24 indicando um pH mais ácido característica que indica melhora reação química com o corante básico AM.

A densidade aparente diferiu bastante do LTA para o CAG com valores de 0,77 e 4,15 g/cm³. A amostra de CAG apresentou alto teor de umidade (19,0%) valor superior ao recomendado para comercialização.

O número de iodo para LTA atende ao limite padrão estabelecido na norma NBR 1203/1991 (ABNT, 1991), com 135,81 mgI₂/g. O teor de cinzas e o teor de material volátil para LTA foi de 12,78% e 15,97% respectivamente. Para o CAG os resultados foram de 3,50% para teor de cinzas e 8,00% de material volátil.

A análise granulométrica dos materiais indicou que cerca de 96% das partículas retidas em peneira foram de diâmetro > 500 µm. A análise granulométrica é importante para conhecimento das partículas, uma vez que quanto menor elas forem, maior será adsorção.

A utilização do LTA para adsorção dos corantes RB e AM apresentou eficiência de adsorção na ordem de 12,77% e 26,36%. O melhor resultado para LTA se deu pela adsorção do corante azul de metileno. O CAG utilizado com intuito de ser comparado com o LTA se mostrou eficiente na remoção do corante azul de metileno, atingindo remoção de 60,96%.

Para o corante vermelho remazol, o LTA apresentou melhores resultados em relação ao CAG, apesar do resultado obtido na eficiência de remoção (12,77%) não indicar uma remoção eficiente do corante pelo material.

O corante Vermelho remazol indicou adsorção com características de interações físicas fracas entre o adsorvente e o adsorvato, provavelmente devido à repulsão entre as interações eletrostáticas, por competição de outros compostos pelo sítio ativo ou até mesmo pelo procedimento analítico inadequado.

Nos ajustes cinéticos de adsorção do LTA, os melhores resultados foram para corante AM em pH 9,5 e temperatura de 60 °C com 26,3% de remoção. Para CAG, o resultados também se apresentaram mais satisfatórias para corante azul de metileno em pH 9,5 e temperatura de 60 °C com eficiência de 60,9% de remoção.

A partir dos resultados é possível concluir que o a utilização do CAG para remoção do corante azul de metileno é mais vantajosa do que o LTA, tendo em vista os melhores resultados de adsorção.

Na adsorção do RB foi possível observar que os resultados se mostravam mais eficientes com pHs e temperaturas mais baixas. Em geral o tempo de adsorção (90 min) também foi considerado curto nessas condições. Já para o corante azul de metileno, os resultados foram mais satisfatórios em temperaturas mais altas e pHs mais elevados.

As condições ótimas obtidas para as amostras foram obtidos através de testes com variação de três pHs (5,5; 7,5 e 9,5), duas temperaturas (30 °C e 60 °C) e dois corantes (AM e RB), que indicaram que para o LTA o pH ideal foi de 9,5, temperatura de 60 °C com tempo ótimo de 135 min para o corante AM. Para o CAG, o pH ideal foi de 5,5, temperatura de 30 °C com tempo ótimo de 90 min para o corante RB.

No estudo para o LTA foram identificados grupos carboxílicos através do FTIR indicando bandas associadas a polissacarídeos, celulosas (C-O), identificados agrupamentos carbonílicos (C=O), grupos carbonílicos de amida (C=O), estiramento de grupos N-H, vibrações de estiramento de umidade residual e grupamentos carboxílico (-OH). , Para CAG foram identificados ligações intermoleculares de hidrogênio (C-OH), ácidos carboxílicos (C=O) além de fenóis e amidas (C-O). Combinada a análise de FTIR e para maior confiabilidade dos resultados sugere-se realizar HPLC ou espectrometria de massas.

Para os ajustes cinéticos de biossorção do corante RB o melhor ajuste obtido foi para pseudo-primeira ordem com a amostra de CAG, com valor de R^2 0,953, mais próximo a 1,0. Para o corante AM o melhor ajuste também foi para pseudo-primeira ordem para CAG com valor de R^2 de 0,971, próximo a 1,0. O melhor ajuste de pseudo-segunda ordem foi para CAG com corante AM quando obteve R^2 de 0,962.

Para as isotermas de adsorção o modelo que apresentou melhor ajuste para os dados experimentais de LTA foi o modelo de Freundlich que adsorveu melhor o

corante azul de metileno e obteve R^2 de 0,98. Para o CAG o modelo que melhor se encaixou foi o de Langmuir que adsorveu melhor o corante azul de metileno e obteve valor de R^2 de 0,96.

Os pontos de carga zero obtidos no estudo para a amostra de LTA foi de 6,995 e para CAG foi de 7,06.

Com base nos dados e no contexto atual, a utilização desses materiais em processos físico-químicos reduz o volume de resíduos a serem descartados em aterros industriais. Essa prática motiva a reciclagem de resíduos, atendendo conceito de produção mais limpa e principalmente contribui para sustentabilidade.

O conhecimento de novas técnicas que minimizem os impactos causados no ambiente pela disposição de resíduos em aterros e contaminação de corpos hídricos com efluentes foi um forte motivo para desenvolvimento desse trabalho, em especial pelo reaproveitamento do lodo de ETA que tem baixo custo e deixa de ser disposto em aterros industriais.

7 RECOMENDAÇÕES

A seguir seguem algumas recomendações para futuros trabalhos:

- Ajustar a metodologia, incluindo caracterização da água bruta utilizada;
- Obter novas isothermas de adsorção, utilizando modelos diferentes ao utilizado no trabalho;
- Repetir o procedimento em diferentes concentrações de corante;
- Testar diferentes corantes para encontrar quais propriedades são mais atrativas com o LTA e o CAG;
- Avaliar o comportamento de adsorção das amostras aliado a outras tecnologias, como tratamentos biológicos e pré oxidação;
- Realizar os mesmos experimentos com efluentes de indústrias têxteis.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11834: Carvão Ativado Pulverizado – Especificação**. Código Secundário: EB 2133. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 12073: Carvão Ativado Pulverizado – Determinação de Iodo**. Código Secundário: MB 3410. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 12076: Carvão Ativado Pulverizado – Determinação da Massa Específica Aparente**. Código Secundário: MB 3413. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM 248: Agregados – Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro, 2003.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **D: 2867-2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon**. 2004.

_____. **D: 2866-1994: Standard Test Method for Ash Content of Activated Carbon**. 1999.

_____. **D: 5832-1998: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon**. 2003.

ABIA, AA; ASUQUO, ED. **Chumbo (II) e níquel (II) cinética de adsorção de soluções aquosas usando adsorventes de metais agrícolas quimicamente modificados e não modificados**. *Jornal Africano de Biotecnologia*, v.5, p.1475-1482, 2006.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEN, M.A.M.; ALLEN, S.J., AHMAD, M.N. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AKSU, Zumriye. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, p. 79–84, 2001.

AKSU, Zümriye. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium(II) Biosorption by *C. vulgaris* in a Batch System: Effect of Temperature. Ankara. **Separation and Purification Technology**. v. 21, n. 2001, 285-294p. jan. 2001.

ALBUQUERQUE, J. E.C. et al. Otimização das variáveis do processo de produção de carvões ativados a partir do mesocarpo do coco verde. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia sanitária e ambiental, **Anais ...**, Joinville, SC. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. 12 p. 2003.

ALVES, Fernanda C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

AMORIM, C.L.G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios x**. 2007. 145 p. Tese de Doutorado (Ciências em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL – ABIT. **Quem somos: muito mais força para o setor e para o Brasil**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/Abit.aspx#4>>. Acesso: 11 dez. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA QUÍMICA – ABIQUIM. **Corantes e pigmentos**. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em: 11 dez. 2013.

BALDISSARELLI, V.Z. **Estudo da adsorção do corante reativo 5 sobre carvão ativado**: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau. 2006.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. “Activated Carbon Adsorption”. Florida, USA, **Taylor e Francis Group**, 2005.

BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A. Métodos de remoção de cromo de águas residuais. In: 52º Congresso Brasileiro de Química. **Métodos de adsorção**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá. 2002. p. 76-99.

BELTRAME, Leocádia T.C. **Caracterização do efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, 2011. Disponível em: <
http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf
>. Acesso em: 05 dez. 2013.

BRUM, Sarah S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, vol. 31, nº 5. São Paulo, 2008.

BOLETIM ETAD. **Corantes e Meio Ambiente – guia para usuários**. Química Têxtil. São Paulo, v. 18, p. 22-31, 1995.

CASTILLA.M.C. **Eliminacion de Contaminantes Organicos de las aguas mediante adsorcion em materiales de carbono**. Departamento de Quimica Inorganica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Espana, 2004.

CANDIDO, Laís de O. et al. Remoção do corante azul de metileno utilizando reator UASB seguido de adsorção em materiais alternativos. **III SIAUT – Simposio Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná**. 9 p. 2012.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S., Characterization of textile wastewaters – a review. **Environmental Technology**, vol. 15, p. 917-929, 1994.

CORDEIRO, J. S. **O problema dos lodos gerados nos decantadores em estações de tratamento de água**. São Carlos. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1993.

CORDEIRO, J. S. **Importância do tratamento e Disposição Adequada dos Lodos de ETAs**. Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de Estação de Tratamento de Água. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

COSTA, Ediani P. et al. Usos da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho remazol 5 R'. **Cad. Pesquisa**, São Luís, v. 16, n. 2. 2009.

CRITTENDEN, et al. **Water Treatment: Principles and Design**. 2 ed. MWH, 2005.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso.** Química Nova, São Paulo, v. 28, n.3, p. 433-437, 2005.

Da SILVA, M. V., FUNGARO, D. A. Caracterização de lodo de estação de tratamento de água e Cinzas de carvão visando sua utilização na manufatura do tijolo. **In: 3rd International Workshop advances in cleaner production.** São Paulo, 2011.

Didática Sp - Equipamentos e artigos para seu laboratório. Disponível em: <<http://www.didaticasp.com.br/orcamento/#stop>>. Acesso em: 27 jan. 2014.

DEBRASSI, Aline et al. **Adsorção do corante Vermelho Remazol 133 em partículas magnéticas de N-laurilquitosana.** 34^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis, Santa Catarina, 1 p., 2011.

FABRÍCIO, Tailena M.; et al. Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno. **V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação.** 2010.

Ficha de Informações de Segurança e Produtos Químicos. **Azul de Metileno.** 2009. Disponível em: <<http://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-%20Azul%20de%20Metileno.pdf>>. Acesso em: 21 de maio de 2014.

FILHO, R. B. et al. Avaliação do resíduo da malacocultura como adsorvente do corante remazol vermelho RR133. **X Encontro Brasileiro sobre adsorção.** Guarujá, SP. 2014.

FU, Y.; VIRARAGHEVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 251-262, 2001.

FUNGARO, Denise A.; BRUNO, Mariza. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. **The Electronic Journal of Chemistry.** 1(1), 49-63. 2009.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHUA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption, 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J Chem. Soc. London.**, p. 3973-3993, 1960.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. Surface area determination. London: Butterworth; **135 - 47, 1970.**

GUARATINI, Claudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes Têxteis. Araraquara. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p 71-78, mar. 1999.

GUIBAUD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. Relation between extracellular polymers_ composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. **Chemosphere**, v. 52, p. 1701–1710, 2003.

GULNAZ, O.; KAYA, A.; DINCER, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, B134, p. 190–196, 2006.

GONTIJO, Leonardo Cabral. **Preparação E Caracterização De Carvão Ativado De Endocarpo De Coco-Da-Baía**. 1996. 47f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo - PPFIS, 1996.

IKENO, Daniel .S. **Remoção de azul de metileno por adsorção usando pó de serragem do gênero *Pinus sp.*** 64 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 64 p. 2013.

JUNIOR, Osorio M. C. **Adsorção de ibuprofeno e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. 2012. 155 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá. 2012.

KANNAN, Nagarethinam; SUNDARAM, Mariappan M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. Tamil Nadu. **Dyes and Pigments**. v. 51, n. 2001, p 25-40, ago. 2001.

KAYRANLI, Birol. Adsorption of Textile Dyes Onto Iron Based Waterworks Sludge From Aqueous Solution; Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Study. Ankara. **Chemical Engineering Journal**. v. 173 n. 2011. p. 782-791, jun. 2011.

KOROISHI, Érika T., et al. Determinação de isothermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. **Acta Scientiarum**, v.22, p. 1-5, 2000.

LIMA, Adriana; GRACETTO, Augusto; BIONDO, Carlos Eduardo G.; BATISTELA, Vagner; HIOKA, Noboru; SEVERINO, Divinomar; MACHADO, Antônio Eduardo da Hora; RODRIGUES, Máira R.; OLIVEIRA, Hueder P. M. de. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 11., 7., 2007, São José dos Campos, **Exatas eletrônicas...** São José dos Campos, Universidade do Vale do Paraíba. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/exatas/inic/INICG00047_01C.pdf>. Acesso em: 02 jan. 2014.

LI, When-Hong et al. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal Chemical Engineering**. 171. 320-327. 2011.

LINHARES, Lucília A. et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. Universidade Federal de Minas Gerais. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.

LEAL, Carla C. A. **Avaliação da remoção do corante remazol Black b de efluentes têxteis utilizando como Adsorvente o mesocarpo do coco**. 2003. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. 2003.

LEÃO. M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. Belo Horizonte: Segrac, 2002. V.1, 356 p.

LOUREIRO, L.F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória 2012.

LOPES, W. A. e FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do Infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MAGDALENA, Carina P. **Adsorção de Corante reativo Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. 2010. 151 f. Dissertação de Mestrado (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Autorquia Associada à Universidade de São Paulo – Ipen. 2010.

McKAY, Gordon. Coloured effluent - Environmental and legal aspects. **Water & Wastewater Treatment**, p. 37-41, 1979.

MEDEIROS, L. L. **Avaliação do desempenho de carvões ativados de bagaço de cana de açúcar, endocarpo de coco da baía e de coc-babaçu na remoção de cloro residual**. 2001. 51 f. Dissertação de mestrado (Pós-graduação em química) – Universidade Federal de Pernambuco, João Pessoa, PB, 2001.

MILLIPORE, Merck. **159270 Azul de metileno (C.I. 52015)**. 2 p. 2014.

MONEGO, Maurici L. C. D. Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil. 2007. 105 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2007.

MOREIRA, Sarah de A. et al. Utilização de bagaço de caju como bioadsorvente na Remoção de metais pesados de efluente industrial. **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**, João Pessoa. 10 p. 2007.

MORUZZI, Rodrigo B. Incorporação do lodo gerado na Estação de tratamento de água (ETAII) do município de Rio Claro-SP em argila utilizada para a produção de cerâmica vermelha. **4ª Encontro de Engenharia e Tecnologia dos campos gerais**. 11 f. 2008.

MOURÃO, P.A.M.; LAGINHAS, C.; CUSTÓDI, F.; NABAIS, J.M.V.; CARROTT, P.J.M.; CARROTT, M.M.L.R. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. **Journal Fuel Processing Technology**. 92: 241–246, 2011.

NUNES, Diego L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções**. 2009. 117 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação de Farmácia) – Universidade Federal de Minas Gerais. 2009.

OLIVEIRA, Cintia dos S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. 2009. 90 f. Dissertação de Mestrado (Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2009.

OLIVEIRA, Danielle P. de. **Corantes como importante classe de contaminantes ambientais – um estudo de caso**. 2005. 142 p. Tese de Doutorado (Ciências Farmacêuticas) – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2005.

OLIVEIRA, E. M. S.; MACHADO, S. Q.; HOLANDA, J. N. F. **Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha**. *Cerâmica* 50. Campos dos Gouytacazes, RJ. 324-330 p. 2004.

OLIVEIRA, José R.; SOUZA, Roberto R. de. Biodegradação de efluentes contendo corantes utilizados na indústria têxtil. **Seminário de Pesquisa FAP-SE**. Aracaju. 2003.

OLIVEIRA, P. S. A. **Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada**. 2009. 70 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – Universidade do Porto. 2009.

OLIVEIRA, M. P.; FURLAN, L.; ZAMBIAZI, R. C. Aplicação de carvão ativado na remoção do corante azul de metileno. **1º Congresso Brasileiro de Química – Meio ambiente e energia**. São Luís, MA. 2011.

PAKULA, M.; WALCZYK, M.; BINIAK, S.; SWIATKOWSKI, A. Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead (II) or iron (III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons. **Chemosphere**, v. 69 p. 209-219, 2007.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R., “A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness”, **Journal Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 239-252, 1995.

PARSEKIAN, Marilu P. S. **Análise e proposta de formas de gerenciamento de estações de tratamento de águas de abastecimento completo em cidades de porte médio do estado de São Paulo**. 1998. 194 f. Dissertação de Mestrado (Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo. São Carlos. 1998.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. **Características e Sistemas de Tratamento de Águas Residuais da Indústrias Têxteis – Uma Primeira Abordagem**. *Química Têxtil*, p. 22 – 39, 1998.

PERINI, Brayam L. B. et al. **Adsorção de corantes de efluente têxtil por resíduos da bananicultura. III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Goiânia, GO. 2012.**

PINO, Gabriela A.H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC, Rio de Janeiro, 2005.

PINTO, N.M.C.; LEÃO, M.M.D. II-408 – Produção mais limpa na indústria têxtil de acabamento de malhas: uso da água. 10 p. **23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Campo Grande/MS. 2005.

PINTO, Thaís F. **Adsorção de corante têxtil (Violeta Brilhante 5R Remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico**. 2012. 67 f. Dissertação de Mestrado (Química) – Universidade Federal do Maranhão. 2012.

PIZA, Ana Vera de Toledo. **Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Carvões Ativos Para A Remoção de Diuron E Hexazinona**. 2008. 68f. Dissertação (Mestre em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto – PPGTA. 2008.

POGGERE, Paula Andreia; DAVIS, Rafael; MONTANHER, Silvana Fernandes; LOBO, Viviane da Silva. Azul de Metileno: Propriedades e Tratamentos. In. Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. 3., 2011, Toledo. **Anais eletrônicos...** Toledo, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii-endict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIEDADES%20E%20TRATAMENTO S.pdf>>. Acesso em: 02 jan. 2014.

POGGERE, Andreia P./ LOBO, Viviane da S. Gerenciamento e tratamento de resíduos químicos contendo azul de metileno descartados nos laboratórios de química no campus Toledo da UTFPR. **SICITE XVII – Seminário de iniciação científica e tecnológica da UTFPR**. 2012.

PORPINO, K. **Biossorção de Ferro (II) por Casca de Caranguejo *Ucides Cordatus***. 2009. 98 f. Dissertação de Mestrado (Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.

PORTELLA, K.F.; ANDREOLI, C.V.; HOPPEN, C.; SALES, A. BARON, O. Caracterização físico-química do lodo centrifugado da estação de tratamento de água Passaúna – Curitiba – Pr. **22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL**. Joinvile, 2003.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **J Environ. Manag.**, v. 70, p. 157-164, 2004.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente**. 2008. 68 f. Dissertação de Mestrado (Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SANTOS, André Bezerra dos; CERVANTES, Francisco Javier. VAN LIER, Jules Bernardus. Impact of redox mediators on colour removal of azo and anthraquinone dyes by anaerobic granular sludge under mesophilic and thermophilic conditions. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 102-108, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522007000100012>. Acesso em: 20 dez. 2013.

SANTOS, Danilo O. **Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado**. 2012. 144 f. Dissertação de Mestrado (Química) – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão. 2012.

São Paulo (Estado). (2003), Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo. **Resolução nº10 SAA**, de 11 de julho de 2003. São Paulo.

SELOMULYA, C.; MEEYOO, V.; AMAL, R. Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 111-122, 1999.

SILVA, Flávia Vieira da. **Desenvolvimento de Materiais Filtrantes a Partir da Modificação de Meios Porosos para a Melhoria da Qualidade da Água Destinada ao Consumo Humano**. 2009. 71 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá - PEQ. 2009.

SILVA, R. de A.; ALVES, H. G.; VILAR, E. O. Estudo da degradação eletroquímica do corante azul de metileno na aplicação da eletrooxidação indireta. **VI CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA/II ENCONTRO NORTE-NORDESTE DE ENSINO DE QUÍMICA**. UFCG, 2011.

SILVA, Weber L.L. da; OLIVEIRA, Silze P de. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Programa de Pós-Graduação em Geociências**, Mato Grosso, v. 8, n. 9, p. 9, set. 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490p..

SOUZA, Aloysio G. de, et al. **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Rede Cooperativa de Pesquisas. Escola de Engenharia de São Carlos – USP e Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. 233 p. Rio de Janeiro, 1999.

SP Labor – Equipamentos para Laboratório. Disponível em: <<http://www.splabor.com.br/>>. Acesso em: 27 jan. 2014.

STRÖHER, Ana Paula; **Tratamento Por Adsorção Em Bagaço De Laranja De Um Efluente Da Indústria Têxtil**. 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá – PEQ. 2010.

REALI, M. A. P. **Principais Características Quantitativas e Qualitativas do Lodo de ETAs**. In: REALI, M. A.P. (Org.) *Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de Estação de Tratamento de Água*. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese de Doutorado - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TARTARI, R. **Incorporação de lodo gerado na estação de tratamento de água Tamanduá, como aditivo em massa para cerâmica vermelha**. 2008, 125 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

TERZYK, A. P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, part II. **Colloids and Surfaces A**, v. 177, p. 23-45, 2001.

TOMAZ, Plínio. **Previsão de Consumo de Água**. São Paulo. Hermano & Bugelli. Ed. Navegantes, 250 f. 2000.

VASQUES, Andressa R. et al. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Florianópolis, v.16, n. 3, p. 1-8, 2011.

VASQUES, Andressa R. **Caracterização e Aplicação de adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.

XIN-HUI, Duan; SRINIVASAKANNAN, C.; JIN-SHENG, Liang. Process optimization of thermal regeneration of spent coal based activated carbon using steam and application to methylene blue dye adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 45,1618-1627. 2014.

YAN, Guangyu.; VIRARAGHAVAN, Thiruvengkatachari. Heavy-metal Removal From Aqueous Solution by Fungus *Mucor rouxii*. Sask. **Water Research**, v. 37, n. 2003, p. 4489-4491, jul. 2003.

YUSUFF, R.O.; SONIBARE, J.A. Charaterization of textile industry effluents in kaduna, Nigeria na pollution implication. **The International Journal: Global NEST**. Athen, v. 6, n. 3, p. 212-221, 2004.

ZANELLA, Odivan. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. Dissertação de mestrado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, XIAOYUAN. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular Furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, 355 - 363, 2011.

ZAGO, Jaqueline F. **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. 2010. 202 f. Dissertação de Doutorado (Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília. 2010.