

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Caracterização e Aplicação de Adsorvente para  
Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em  
Batelada e Colunas de Leito Fixo**

**ANDRESSA REGINA VASQUES**

FLORIANÓPOLIS  
MARÇO 2008

**Andressa Regina Vasques**

**Caracterização e Aplicação de Adsorvente para  
Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em  
Batelada e Colunas de Leito Fixo**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

**Co-orientadores:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de  
Souza

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Florianópolis – Santa Catarina  
Março de 2008

# **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**

Por

**Andressa Regina Vasques**

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área Fenômenos de Transporte e Meios Porosos, aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. G. U. de Souza  
Co-orientadora

---

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle  
Co-Orientador

---

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior  
Coordenador do CPGENQ

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli U. de Souza

---

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

---

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

---

Prof. Dr. Renato Wendhausen Jr.

Aos meus pais e irmão, pelo apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus avós, tios e namorado pelo apoio em todas as ocasiões.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo seu eterno amor, pois quem permanece no amor permanece em Deus, e Deus nele.

Aos professores Antônio Augusto Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e José Alexandre Borges Valle pela dedicação e orientação neste trabalho.

Às companheiras de mestrado, Franciele Regina Furlan, Fernanda Batista de Souza, Kátya Regina Freitas e Adriana Thom Zimmermann, pelo apoio, dedicação e amizade.

Aos colegas Jaqueline, Geovani, Adilvo, Suleima, Flaviana, Lizoel, Luiz, Rafaela, monitores e bolsistas da Universidade Regional de Blumenau, os quais foram muito prestativos e companheiros;

À bolsista e amiga Letícia Weissenberg pelo apoio em todas as ocasiões.

A CAPES, pelo suporte financeiro para a pesquisa e realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e à Universidade Regional de Blumenau – FURB por ceder todo o suporte físico para realização deste trabalho;

À empresa COTEMINAS/ARTEX, pela matéria-prima utilizada na realização desta pesquisa;

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste.

*“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho”.*

*Dalai Lama*

## SUMARIO

LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	xi
SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA .....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT .....	xvii
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>20</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Beneficiamento Têxtil .....</b>	<b>22</b>
3.1.1 Corantes têxteis .....	24
3.1.2 Classificação dos corantes.....	24
3.1.2.1 <i>Classificação do corante quanto a sua fixação na fibra .....</i>	<i>25</i>
3.1.3 Problemas ambientais causados pelo uso de corantes têxteis.....	28
3.1.4 Aspectos Toxicológicos.....	30
<b>3.2 Tratamento de efluentes têxteis .....</b>	<b>32</b>
3.2.1 Técnicas para o tratamento de efluentes.....	34
<b>3.3 Processo de Adsorção .....</b>	<b>37</b>
3.3.1 Isotermas de adsorção.....	39
3.3.2 Cinéticas de adsorção.....	42
3.3.2.1 <i>Cinética de Pseudo 1ª ordem .....</i>	<i>43</i>
3.3.2.2 <i>Cinética de Pseudo 2ª Ordem.....</i>	<i>43</i>
3.3.2.3 <i>Cinética da Difusão Intrapartícula .....</i>	<i>44</i>
3.3.3 Materiais adsorventes e suas aplicações .....	45
3.3.4 Eficiência do processo de adsorção em diferentes adsorventes.....	47
3.3.5 Modificações da superfície química do carbono ativado para remoção de contaminantes .....	50
3.3.5.1 <i>Modificação das características químicas .....</i>	<i>51</i>
3.3.5.2 <i>Modificação das características físicas .....</i>	<i>54</i>
3.3.5.3 <i>Bioadsorção.....</i>	<i>55</i>
3.3.6 Pesquisas recentes em adsorção com diferentes materiais quimicamente e/ou fisicamente tratados.....	57
3.3.7 Adsorção de corantes pelo carvão ativado modificado.....	59
3.3.8 Adsorção em leito fixo .....	60
3.3.8.1 <i>Estudos de adsorção em leito fixo .....</i>	<i>64</i>
<b>3.4 Tratamentos de lodos residuais industriais.....</b>	<b>66</b>
3.4.1 Composição química do lodo de efluente têxtil.....	66
3.4.2 Classificação dos lodos industriais .....	68
3.4.3 Condicionamento de lodos.....	69
3.4.4 Secagem de lodos .....	69
3.4.5 O destino do lodo das ETE'S.....	70

<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>74</b>
4.1	Seleção e estabilização das amostras de lodo provenientes da Indústria têxtil .....	74
4.2	Análise granulométrica .....	75
4.3	Caracterização físico-química do lodo “in-natura” e do adsorvente .....	76
4.3.1	Teor de umidade, sólidos totais, voláteis e fixos .....	76
4.3.2	Área Superficial e Volume de Microporos .....	76
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	77
4.3.4	Análise de metais .....	77
4.4	Ativação térmica e química do lodo .....	78
4.5	Corantes reativos utilizados como adsorbato .....	79
4.6	Preparação das soluções padrão de corantes .....	80
4.7	Reagentes adicionais .....	80
4.8	Procedimento Experimental .....	81
4.8.1	Obtenção das cinéticas de adsorção para o adsorvente .....	81
4.8.2	Construção de isotermas de adsorção em batelada para os corantes reativos .....	82
4.8.3	Realização de ensaios de dessorção e ensaios de ciclos de reuso .....	83
4.8.4	Ensaio em contínuo (colunas de adsorção) .....	84
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>87</b>
5.1	Análise granulométrica .....	87
5.2	Caracterização físico-química do lodo “in-natura” e do adsorvente .....	89
5.2.1	Teor de umidade, sólidos voláteis e sólidos fixos .....	89
5.2.2	Área Superficial e Volume de Microporos .....	89
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	89
5.2.4	Análise de metais .....	94
5.3	Ensaio Adsorptivos .....	94
5.3.1	Ensaio cinéticos .....	94
5.3.2	Estudo cinético .....	101
5.3.2.1	<i>Cinética de Pseudo-Primeira Ordem</i> .....	101
5.3.2.2	<i>Cinética de Pseudo-Segunda Ordem</i> .....	104
5.3.2.3	<i>Modelo de difusão Intrapartícula</i> .....	108
5.3.3	Isotermas de equilíbrio .....	112
5.3.3.1	<i>Cálculo da entalpia do processo de adsorção</i> .....	120
5.3.4	Ensaio de dessorção e ensaios de ciclos de reuso .....	121
5.3.5	Ensaio em contínuo (coluna de adsorção) .....	124
5.3.5.1	<i>Curvas de ruptura</i> .....	124
5.3.5.2	<i>Determinação dos parâmetros <math>N_0</math>, <math>D_0</math> e <math>K</math></i> .....	131
5.3.5.3	<i>Scale-up dos dados experimentais para o projeto das colunas de adsorção</i> .....	137
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>140</b>
6.1	Caracterização do adsorvente .....	140
6.2	Ensaio em batelada .....	141
6.3	Ensaio em leito fixo .....	142
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES</b> .....	<b>144</b>
<b>8</b>	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>145</b>



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características dos despejos do processamento do algodão.....	30
<b>Tabela 2:</b> Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, $R_L$ .....	41
<b>Tabela 3:</b> Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes.....	51
<b>Tabela 4:</b> Pesquisas recentes na modificação da superfície de materiais adsorventes.....	57
<b>Tabela 5:</b> Propriedades e estruturas químicas dos corantes reativos utilizados.....	80
<b>Tabela 6:</b> Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de lodo “in-natura”.....	88
<b>Tabela 7:</b> valores da área superficial, volume e tamanho do poro do adsorvente.....	89
<b>Tabela 8:</b> Quantificação dos elementos das amostras analisadas.....	93
<b>Tabela 9:</b> Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para o corante reativo RR 2 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.....	102
<b>Tabela 10:</b> Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o corante reativo RR 141 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais. ....	103
<b>Tabela 11:</b> Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o corante reativo RR 141 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.....	105
<b>Tabela 12:</b> Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o corante reativo RR 2 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.....	106
<b>Tabela 13:</b> Constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão Intrapartícula obtidas para o corante reativo RR 141 em pH 4,0, nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais. ....	110
<b>Tabela 14 -</b> Constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão Intrapartícula obtidas para o corante reativo RR 2 em pH 4,0, nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais. ....	110
<b>Tabela 15:</b> Parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz para diferentes parâmetros experimentais.....	117
<b>Tabela 16:</b> Percentuais de remoção para o corante RR2 e RR141 para as melhores condições adsorptivas, nas concentrações iniciais de 100 e 500 mg/L. ....	120
<b>Tabela 17:</b> Características da coluna de adsorção. ....	124
<b>Tabela 18:</b> Tempo de ruptura ( $t_r$ ) e quantidade de corante removido pelo adsorvente no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) para os corantes RR2 e RR141.....	125
<b>Tabela 19:</b> Dados relativos aos experimentos realizados em colunas de adsorção para o corante RR2 a 25°C.....	132
<b>Tabela 20:</b> Dados relativos aos experimentos realizados em colunas de adsorção para o corante RR141 a 25°C com 10% (m:m) de NaCl.....	132
<b>Tabela 21:</b> Parâmetros de escalonamento para os corantes RR2 e RR141.....	134

<b>Tabela 22:</b> Parâmetros para o escalonamento das colunas de adsorção em escala real.....	138
<b>Tabela 23:</b> Dados dos parâmetros $N_0$ , $D_0$ e $K$ para os corantes RR2 e RR141.....	138
<b>Tabela 24:</b> Tempo de operação para colunas em escala real.....	138

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Etapas do processo produtivo têxtil (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).	23
<b>Figura 2:</b> Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ <i>et al.</i> , 2002).	25
<b>Figura 3:</b> Mecanismo proposto para a ligação de corantes reativos, contendo grupos vinilsulfona e monoclotriazina, em celulose (ELVERS <i>et al.</i> , 1993).	27
<b>Figura 4:</b> Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer <i>et al.</i> (1940).	40
<b>Figura 5:</b> Micrografia MEV de superfície do carvão ativado Fitrasorb 200 (Calgon, USA). Ampliação de 1000x (CHEN <i>et al.</i> , 2003).	46
<b>Figura 6:</b> Mecanismo de troca de cátions do grupo carboxílico da superfície do carbono (YIN <i>et al.</i> , 2006).	53
<b>Figura 7:</b> Curva de “Breakthrough” (RAMALHO, 1983).	61
<b>Figura 8:</b> Curva de “Breakthrough” (ruptura) típica para adsorção sobre carvão ativado (RAMALHO, 1983).	63
<b>Figura 9:</b> Conjunto de peneiras utilizadas no ensaio granulométrico acopladas à mesa vibratória (marca Bertel).	75
<b>Figura 10:</b> Lodo de efluente têxtil tratado termicamente e quimicamente.	79
<b>Figura 11:</b> Ensaio cinético para o corante RR141 na presença de 10% de Cloreto de Sódio. (a) tempo inicial e (b) após equilíbrio.	82
<b>Figura 12:</b> Colunas de adsorção e equipamento auxiliar.	85
<b>Figura 13:</b> Fração ponderal (%) retida sobre cada peneira versus o diâmetro médio das partículas da amostra de lodo “in-natura”.	88
<b>Figura 14:</b> Microscopias de superfície para as amostras de lodo (a) in-natura, (b) lodo ativado termicamente e quimicamente (adsorvente), (c) adsorvente após adsorção do corante RR141 na presença de 5% de Cloreto de Sódio à solução e (d) adsorvente após adsorção do corante RR2.	90
<b>Figura 15:</b> Microscopia de superfície do adsorvente ativado termicamente e quimicamente.	91
<b>Figura 16:</b> Análise qualitativa das amostras de adsorvente (a) lodo “in-natura”, (b) adsorvente ativado termicamente e quimicamente, (c) adsorvente após adsorção do corante RR141 na presença de 5% de Cloreto de Sódio à solução e (d) adsorvente após adsorção do corante RR2.	92
<b>Figura 17:</b> Cinéticas comparativas para o corante RR2 e RR141 conduzidas em diferentes temperaturas.	95
<b>Figura 18:</b> Cinéticas comparativas para o corante RR2 na presença ou ausência de Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio à solução.	96
<b>Figura 19:</b> Cinéticas comparativas para o corante RR141 na presença ou ausência de Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio à solução.	99
<b>Figura 20:</b> Gráfico da condutividade versus concentração de sais adicionados à solução (1%, 5% e 10% em massa) para os corantes RR2 e RR141.	100
<b>Figura 21:</b> Cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para os corantes reativos RR2 (a) e RR141 (b) em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.	101

<b>Figura 22:</b> Cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para os corantes reativos RR2 (a) e RR141 (b) em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C. ....	104
<b>Figura 23:</b> Cinética de difusão intrapartícula para o corante reativo RR2 para a temperatura de adsorção de 25°C. ....	109
<b>Figura 24:</b> Cinética de adsorção do corante RR2, pH 4,0, T=25°C. ....	112
<b>Figura 25:</b> Isotermas para o corante RR2 (a) Diferentes temperaturas, (b) isotermas ajustadas por Langmuir para diferentes concentrações de Cloreto de Sódio e (c) isotermas ajustadas por Langmuir para diferentes concentrações de Sulfato de Sódio. ....	114
<b>Figura 26:</b> Isotermas para o corante RR141 ajustadas por Langmuir. (a) Diferentes temperaturas, (b) diferentes concentrações de Cloreto de Sódio e (c) diferentes concentrações de Sulfato de Sódio. ....	116
<b>Figura 27:</b> Cinética de dessorção para o corante RR2. ....	121
<b>Figura 28:</b> Cinética de dessorção para o corante RR141. ....	121
<b>Figura 29:</b> Ciclos de reuso do adsorvente para os corantes RR2 e RR141 quanto à dessorção do lodo ativado. ....	123
<b>Figura 30:</b> Ciclos de reuso para os corantes RR2 e RR141 quanto à adsorção do lodo ativado. ....	123
<b>Figura 31:</b> Curvas de ruptura para o corante RR2 (T=25°C) para diferentes vazões. (a) Altura de leito = 15 cm, (b) Altura de leito = 30 cm (c) Altura de leito = 45 cm. ....	127
<b>Figura 32:</b> Curvas de ruptura para o corante RR141 (T=25°C) para diferentes vazões. (a) Altura de leito = 15 cm, (b) Altura de leito = 30 cm (c) Altura de leito = 45 cm. ....	129
<b>Figura 33:</b> Curvas de ruptura para o corante RR2 (T=25°C) em diferentes alturas de leito para vazão de alimentação = 16 ml/min. ....	130
<b>Figura 34:</b> Curvas de ruptura para o corante RR141 (T=25°C) em diferentes alturas de leito para vazão de alimentação = 16 ml/min. ....	130
<b>Figura 35:</b> Tempo de operação (t) versus comprimento de leito crítico ( $D_0$ ). Dados relativos ao experimento realizado com o corante RR2. ....	133
<b>Figura 36:</b> Tempo de operação (t) versus comprimento de leito crítico ( $D_0$ ). Dados relativos ao experimento realizado com o corante RR141. ....	133
<b>Figura 37:</b> Gráfico de $N_0$ versus a velocidade superficial para o corante RR2. ....	134
<b>Figura 38:</b> Gráfico de $D_0$ versus a velocidade superficial para o corante RR2. ....	135
<b>Figura 39:</b> Gráfico de K versus a velocidade superficial para o corante RR2. ....	135
<b>Figura 40:</b> Gráfico de $N_0$ versus a velocidade superficial para o corante RR141. ....	136
<b>Figura 41:</b> Gráfico de $D_0$ versus a velocidade superficial para o corante RR141. ....	136
<b>Figura 42:</b> Gráfico de K versus a velocidade superficial para o corante RR141. ....	137

## SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

Abs = absorvância medida no espectrofotômetro de varredura.

b = constante relacionada à afinidade dos sítios ligantes (L/mg);

C = concentração de corante (mg/L);

C<sub>e</sub> = concentração de corante na solução em equilíbrio ou no “breakthrough” (mg/L);

C<sub>0</sub> = concentração inicial de corante (mg/L);

D<sub>i</sub> = diâmetro da abertura da malha da peneira (mm);

D<sub>0</sub> = comprimento do leito crítico (m);

h = velocidade de adsorção inicial (mg/ g.h).

K = constante da taxa de adsorção (L/mg.h);

k<sub>in</sub> = coeficiente de transferência de massa que engloba difusão efetiva, dimensões e características físicas da partícula (mg/g.(h<sup>1/2</sup>));

K<sub>F</sub> = constante de Freundlich característica do sistema, indicador da capacidade de adsorção;

K<sub>L</sub> = constante de equilíbrio de Langmuir (L/g);

k<sub>1</sub> = constante da velocidade de adsorção Pseudo 1<sup>a</sup> ordem (L/h);

k<sub>2</sub> = constante da velocidade de adsorção Pseudo 2<sup>a</sup> ordem (g/mg.h);

n = constante de Freundlich característica do sistema, indicador da intensidade de adsorção;

N<sub>0</sub> = capacidade adsortiva (mg/L);

Q = vazão (L/h);

q<sub>e</sub> = quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg/g);

q<sub>m</sub> = quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g);

- $q_1$  = quantidade adsorvida de corante no equilíbrio para cinética de Pseudo-Primeira ordem (mg/g);
- $q_2$  = quantidade adsorvida de corante no equilíbrio para cinética de Pseudo-Segunda ordem (mg/g);
- $q_t$  = quantidade adsorvida de corante no tempo  $t$  por unidade de massa de adsorvente (mg/g);
- $R$  = constante dos gases ideais (atm.L/mol K);
- $r$  = taxa de adsorção ( $h^{-1}$ );
- $R_L$  = parâmetro de equilíbrio de Langmuir (adimensional);
- $t$  = tempo de adsorção (min);
- $t_e$  = tempo de equilíbrio de adsorção (min);
- $t_0$  = tempo no instante inicial da adsorção (min);
- $t_{OP}$  = tempo de operação das colunas até completa saturação do leito (min);
- $t_s$  = tempo de operação das colunas (h);
- $T$  = temperatura (K);
- $V_c$  = volume de adsorvente (L);
- $V$  = velocidade superficial (m/h);
- $X_i$  = Massa retida sobre cada peneira (g);
- $H$  = Entalpia de adsorção (kJ/mol);
- $\lambda_{m\acute{a}x}$  = comprimento de onda de máxima absorção.

## RESUMO

A remoção de corantes presentes em efluentes industriais tem recebido enorme atenção nos últimos anos. Isto se deve ao aumento da conscientização e ao maior rigor das leis ambientais. A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. Devido ao alto custo de alguns adsorventes convencionais, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos como cinzas de fundo, lodo, lamas vermelhas, "fly ashes", lodo de fornalha de explosão, etc. Neste trabalho, utilizou-se o lodo ativado residual de uma indústria de tratamento de efluentes têxteis como adsorvente alternativo na remoção de corantes reativos mono e bifuncionais. Este lodo passou por um processo de ativação térmica e química tornando-se um adsorvente com grande capacidade de adsorção podendo ser comparado a carvões ativados comerciais. Os corantes utilizados no presente trabalho foram o corante reativo Vermelho C. I. RR2 e corante Reativo Vermelho C. I. RR141. Visando obter as melhores condições de remoção destes corantes foi investigada a influência dos parâmetros como temperatura e adição de eletrólitos (Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio) à solução. As melhores condições obtidas para a adsorção destes corantes, mediante ensaios cinéticos e de equilíbrio, foram empregadas para a adsorção em contínuo, a qual teve por finalidade, estabelecer parâmetros de projeto de colunas de adsorção em leito fixo. A obtenção destes parâmetros operacionais permitiu o escalonamento dos dados laboratoriais para um sistema em planta industrial. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz foram utilizados para ajustar os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida (adsorvente) em função da concentração de equilíbrio na fase fluida e apresentaram boa correlação. De acordo com os dados experimentais, para ambos os corantes, há uma redução da capacidade de adsorção do lodo adsorvente quando o sistema opera em temperaturas superiores a 40°C. Comparando ambos os corantes a 25°C, percebe-se uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do corante RR141 e quando se adicionou 10% de Cloreto de Sódio em massa ao adsorbato RR141, a capacidade máxima de adsorção passou de 66,67 mg/g para 78,74 mg/g. Para os ensaios em contínuo, um aumento na vazão de operação das colunas provoca uma diminuição no tempo de ruptura e, para um aumento da altura de leito, há um aumento no tempo de ruptura para ambos os corantes estudados. Os resultados obtidos para o escalonamento dos dados laboratoriais para as colunas de adsorção permitiram concluir que quando a coluna opera na adsorção de corantes reativos bifuncionais, o tempo de operação da mesma aumenta 43,5% em relação aos corantes reativos mono funcionais. Contudo, a remoção de corantes reativos presentes em efluentes têxteis utilizando lodo ativado termicamente e quimicamente como adsorvente apresentou ótimos resultados, podendo este ser empregado como alternativa para o tratamento dos efluentes aquosos da indústria têxtil.

**Palavras chave:** Adsorção, Remoção de Cor, Corantes Reativos.



## ABSTRACT

The removal of dyes present in industrial wastewaters has received enormous attention in recent years. This is due to the increasing awareness and the tightening of the environmental laws. Adsorption is one of the techniques that have been successfully used for effective color removal. Due to the high cost of some conventional adsorbents, researches are being directed to use alternative adsorbents like bottom ash, slag, red muds, fly ashes, blast furnace sludge, etc. In this work, the activated sludge residual of an industry of treatment of wastewater textiles was used as an adsorbent alternative in the removal of reactive azo and diazo dyes. This sludge passed through a process of thermal and chemical activation becoming one adsorbent with great capacity of adsorption and can be compared against commercial activated carbons. The dyes used in the present work were Reactive Red dye C. I. RR2 and Reactive Red dye C. I. RR141. To obtain the best conditions for removal of these dyes it was investigated the influence of parameters such as temperature and addition of electrolytes (Sodium Chloride and Sodium Sulphate) to the solution. The best obtained conditions for the adsorption of these dyes, with tests kinetics and equilibrium, were used in continuous adsorption, which had the purpose to establish parameters of project of columns of adsorption in fixed bed. Obtaining those operational parameters enabled the scaling of laboratory data to a system in industrial plant. The Langmuir, Freundlich and Radke & Prausnitz models had been used to adjust the experimental data of the variation of the concentration of solute adsorbed on the solid phase (adsorbent) in function of the concentration of balance in the fluid phase and showed good correlation. According to the experimental data, for both dyes, there is a reduction in capacity for adsorption of the sludge adsorbent when the system operates at temperatures above 40°C. Comparing both dyes at 25°C, it is perceived to be a greater efficiency of adsorbent for the removal of dye RR141, and when 10% of Sodium Chloride was added in mass to adsorbate RR141, the maximum capacity of adsorption increased from 66.67 mg/g to 78.74 mg/g. For the continuous tests, an increase in the flow of operation of the columns causes a decrease in the rupture time, and to an increase in the height of bed, there is an increase in the rupture time of for both dyes studied. The results for the scaling of laboratory data for the columns of adsorption have concluded that when the column operates on the adsorption of reactive diazo dyes, the time of operation of the same increases 43.5% in relation to reactive azo dyes. However, the removal of reactive dyes present in textile wastewater using waste sludge chemically and thermally activated as adsorbent showed excellent results, it can be used as an alternative for the treatment of aqueous wastewater from the textile industry.

**Keywords:** Adsorption, Color Remove, Reactive Dyes.

## 1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil, um dos mais antigos de Santa Catarina, representa em média 25% das indústrias do Estado. Mesmo assim, ainda é um dos setores tecnologicamente mais deficitários nos processos em geral, principalmente na parte ambiental, por ser uma das indústrias que produz uma grande quantidade de produtos tóxicos presentes no efluente (GALINDO *et al.*, 2001). Os poluentes coloridos da indústria têxtil são fontes importantes de contaminação ambiental. Estima-se que de 1% a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberado no efluente. A liberação desses poluentes coloridos no ecossistema é uma fonte dramática de poluição estética e interferência na vida aquática.

A remoção de cor dos efluentes líquidos é um dos principais problemas da indústria têxtil, devido a grande quantidade de água utilizada pela mesma, a qual deve ser total ou parcialmente reduzida depois de tratamentos necessários. Apesar da existência de várias alternativas de processos para o tratamento de águas residuárias, não há um processo simples capaz de fazer uma adequada mineralização dos efluentes coloridos, principalmente devido a sua natureza complexa. Os corantes normalmente são recalcitantes, ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta para processos biológicos convencionais, resultando em efluentes finais com coloração ainda muito intensa (KUNS, *et al.*, 2002). A presença de corantes nos efluentes é altamente visível, afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores, reduzindo também a capacidade de regeneração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e conseqüente alteração dos processos de fotossíntese (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

A grande diversidade e complexidade desses efluentes aliados às imposições das legislações, as quais exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor e mais adequado tratamento para destruir ou imobilizar compostos orgânicos tóxicos, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na eliminação, destoxificação e reaproveitamento de águas industriais. A adsorção apresenta-se como um método alternativo no tratamento de efluentes contendo corantes, pois faz o uso de materiais adsorventes de alta capacidade adsortiva como o carvão ativado (LEDAKOWICS *et al.*, 2001).

O carvão ativado é um material que apresenta características adequadas para a implementação em escala industrial, pois possui além de alta capacidade de adsorção, baixa reatividade térmica, resistência a grandes variações de pH no meio e capacidade de regeneração, porém ainda é considerado um produto caro. Então pesquisas recentes têm investigado a capacidade adsortiva de materiais de baixo-custo como lodo residual do biogás, vermiculita, quitosana, lodo de esgoto, lamas de fundo, argilas vermelhas, etc. (NETPRADIT *et al.*, 2003).

Seguindo este propósito, este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um adsorvente a partir de lodo da Indústria Têxtil e avaliar o processo de adsorção de corantes têxteis presentes nos efluentes aquosos.

Neste estudo, experimentos em batelada foram conduzidos para investigar a capacidade e mecanismo de remoção de corantes reativos mono e bifuncionais por lodo de efluente têxtil ativado quimicamente e termicamente. Efeitos de alguns parâmetros, tais como temperatura e adição de sais, foram investigados. Foram estudadas isotermas de adsorção, incluindo ajustes feitos por modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz.

Estabelecidas as melhores condições adsortivas, ensaios em colunas de adsorção foram conduzidos a fim de obter curvas de ruptura, as quais serão de extrema

importância na obtenção de parâmetros que permitirão o escalonamento dos dados obtidos em nível laboratorial para um sistema em planta piloto.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um adsorvente, a partir de lodo da Indústria Têxtil, caracterizar e avaliar o processo de adsorção de corantes têxteis presentes em efluentes aquosos.

### **2.2 Objetivos específicos**

Para a consolidação do objetivo geral, faz-se necessária à execução das etapas pertinentes ao trabalho proposto. Portanto, os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

- Selecionar e estabilizar as amostras de lodo provenientes de Indústria têxtil;
- Realizar análise granulométrica e separar a fração granulométrica de maior quantidade para os ensaios de caracterização e de adsorção;
- Caracterizar o lodo “in natura” com relação a materiais voláteis, fixos e umidade;
- Ativar o lodo termicamente e quimicamente a fim de torná-lo um produto adsorvente;
- Estudar cinéticas de adsorção para o adsorvente utilizando efluente sintético;

- Construir isotermas de adsorção em batelada para corantes reativos;
- Realizar ensaios de dessorção e possíveis ensaios de ciclos de reuso;
- Estudar a adsorção em contínuo (colunas de adsorção) para corantes reativos obtendo as curvas de ruptura para diferentes vazões e alturas de leito;
- Fazer o “scale-up” (aumento de escala) dos dados laboratoriais a fim de avaliar o tempo de operação do adsorvente proposto em escala industrial.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

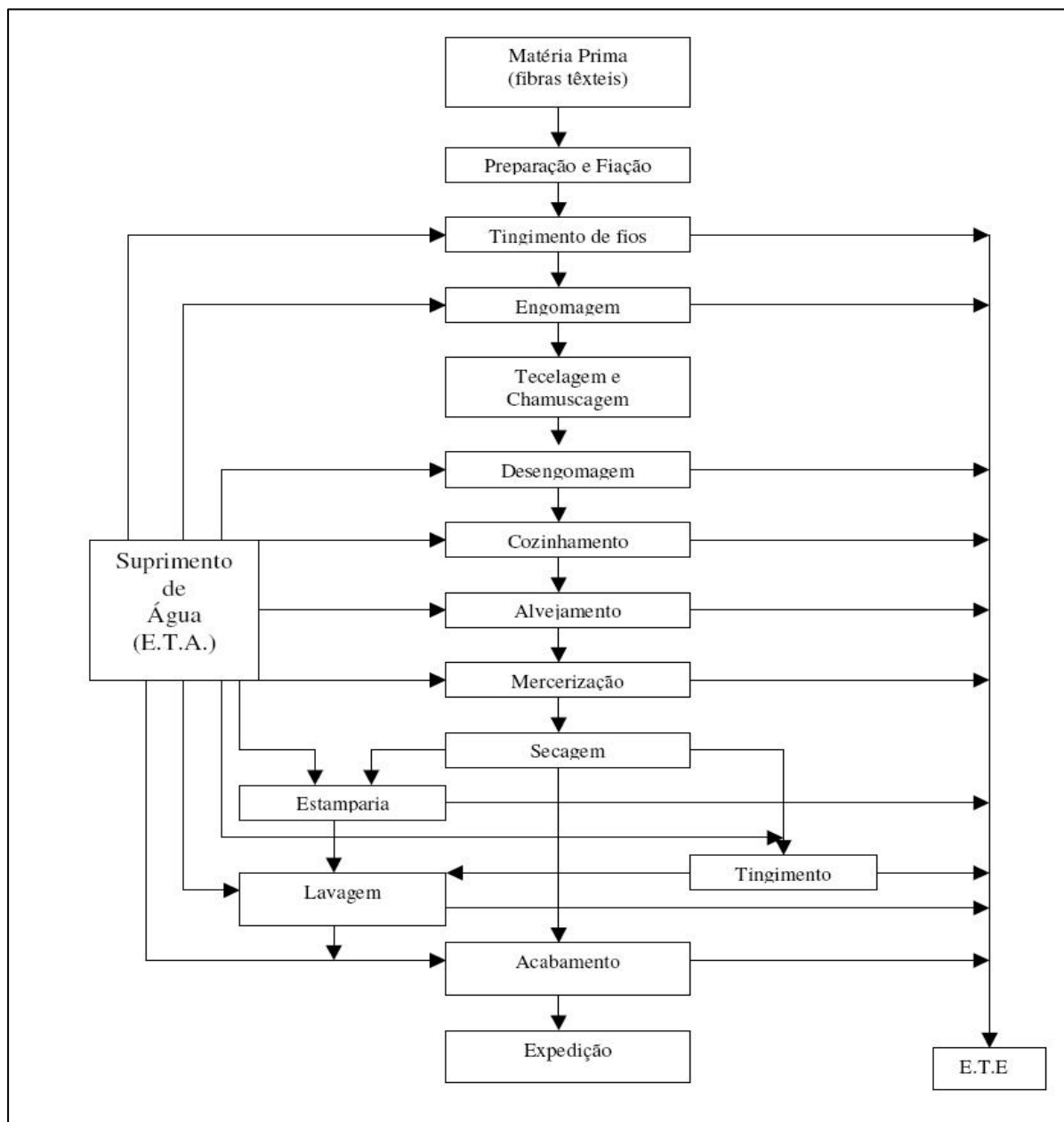
#### 3.1 Beneficiamento Têxtil

O processamento têxtil é dividido basicamente em: fiação, tecelagem, beneficiamento e acabamento. No processo de fiação a matéria-prima algodão é processada nos abridores, batedores, cardas, passadores, maçarqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras. Nesta etapa não há geração de efluentes líquidos, devido a todas estas operações ocorrerem na ausência de água.

Na etapa de tecelagem ou malharia os fios tintos ou crus são transformados em tecidos ou malhas nos teares. Esta etapa também ocorre a seco, sem geração de efluentes líquidos. Na etapa de beneficiamento o substrato têxtil é tratado com o objetivo de adquirir características como cor, toque e estabilidade dimensional. Esta etapa conforme Araújo e Castro (1984) é dividida em tratamento prévio ou preparação, tingimento, estamparia e acabamento e estas etapas geram uma quantidade grande de efluente.

A principal fonte geradora de efluentes têxteis no processo de tingimento, ocorre no tratamento final que envolve uma etapa de lavagem em banhos correntes, com a finalidade de retirar o excesso de corante original ou não fixado à fibra (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Na Figura 1 é apresentado um fluxograma do processo produtivo têxtil destacando-se as etapas onde ocorre o consumo de água e geração de efluentes aquosos.



**Figura 1:** Etapas do processo produtivo têxtil (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

### 3.1.1 Corantes têxteis

Diferentes tipos de corantes são usados em muitas indústrias, tais como, têxteis, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, gráfica, fotográfica, como aditivos em derivados de petróleo, etc. (GUARANTINI & ZANONI, 2000; KUNZ *et al.*, 2002).

Segundo Fu e Viraraghevan (2001), na área têxtil existem acima de 100.000 corantes comerciais disponíveis com uma produção acima de  $7 \times 10^5$  toneladas por ano no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil.

A tecnologia do tingimento envolve etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas, entre outras.

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a “montagem”, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de “montagem” e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

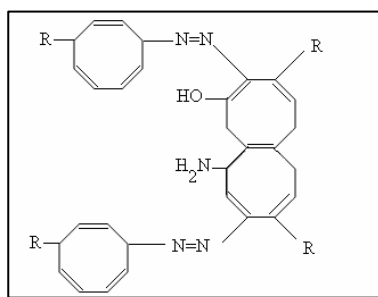
### 3.1.2 Classificação dos corantes

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais: 1) o grupo cromóforo 2) a estrutura responsável pela fixação à fibra.



Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes (Figura 2).

**Azocorantes** – caracterizam-se por apresentarem um ou mais grupamentos -N=N ligados a sistemas aromáticos. Os azocorantes representam cerca de 60 % dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis.



**Figura 2:** Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ *et al.*, 2002).

A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra. Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação. As classes mais conhecidas de corantes são: ácido, direto, básico, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado em nível mundial (KUNZ *et al.*, 2002).

### 3.1.2.1 Classificação do corante quanto a sua fixação na fibra

A classificação dos corantes quanto sua fixação na fibra, segundo Guarantini e Zanoni (2000) é dada por:

**Corantes Reativos** - são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com

grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm o grupamento azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila (clorotriazina) e sulfatoetilsulfonila (vinilsulfona) como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (ELVERS *et al.*, 1993).

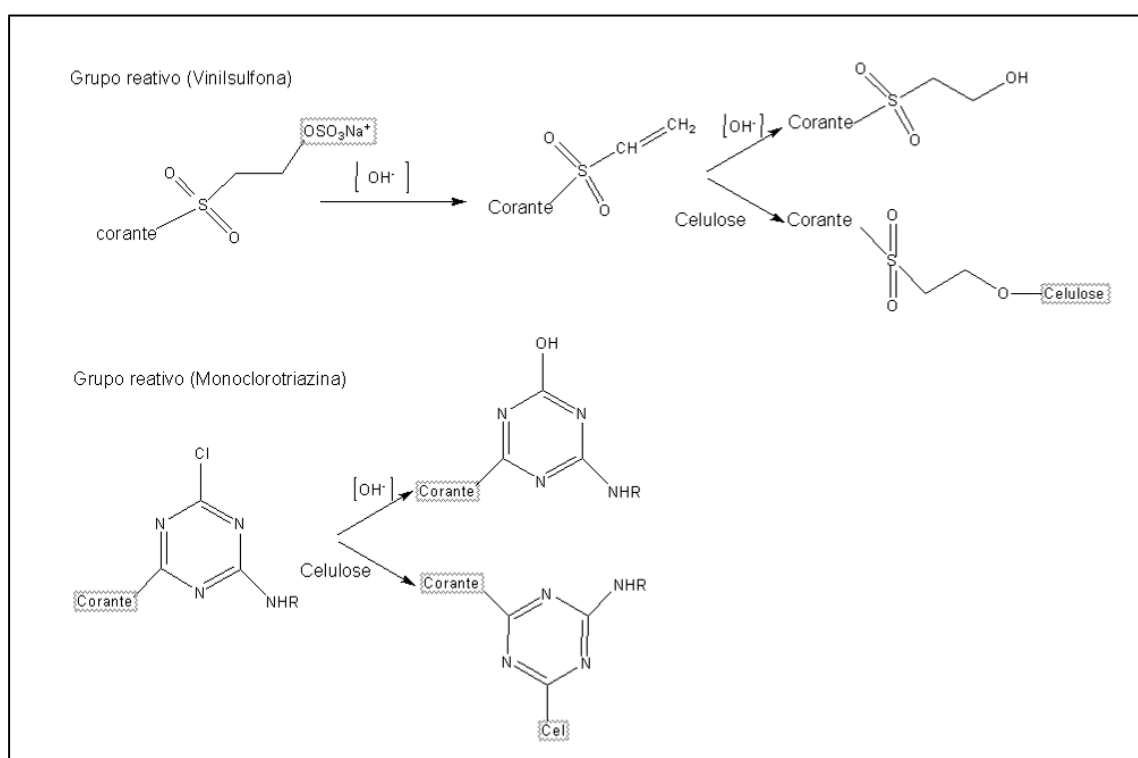
Os corantes reativos se ligam às fibras celulósicas e protéicas conforme o mecanismo apresentado na Figura 3, onde são apresentados os grupos reativos mais comuns. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

**Corantes Diretos** - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals.

A afinidade do corante é 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. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.

**Corantes Ácidos** - O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm importância fundamental no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra

através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, quetonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.



**Figura 3:** Mecanismo proposto para a ligação de corantes reativos, contendo grupos vinilsulfona e monoclorotriazina, em celulose (ELVERS *et al.*, 1993).

**Corantes de Enxofre** - É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (- Sn-), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preta, verde

oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

**Corantes básicos (catiônicos):** São corantes de baixa solubilidade em água. Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma ampla cartela de cores.

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

A disposição de cor residual tais como corantes eliminados em águas causam danos ao meio ambiente por eles serem tóxicos à vida aquática. É difícil remover os corantes dos efluentes, pois eles são estáveis à luz, calor e agentes de oxidação e são biologicamente não degradáveis (AKSU, 2001).

As águas residuárias que contêm corantes reativos possuem biodegradabilidade limitada em meio ambiente aeróbio e muitos azo corantes podem, sob condição anaeróbia no meio ambiente, se decompor em aminas aromáticas potencialmente carcinogênicas.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Isso é alarmante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 1,20 tonelada por dia desta classe de compostos para o meio-ambiente. A principal fonte destes poluentes corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

As normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos para controle de rejeitos coloridos têm criado um grande impacto na indústria de corantes fazendo com que sejam desenvolvidos corantes com maior capacidade de fixação às fibras. Na literatura é encontrada pouca informação sobre o impacto desses rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

O despejo de efluentes com baixas concentrações de corantes, cujos efeitos estéticos não possam ser percebidos a olho nu, ainda podem conter outros contaminantes (corantes, umectantes, anti-espumantes, eletrólitos, dispersantes, etc.) que podem contribuir significativamente com a poluição ambiental. Adicionalmente, alguns problemas envolvendo a classe de corantes reativos são preocupantes, principalmente se considerarmos que este grupo de corantes constitui-se em um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão. Esta classe de corantes caracteriza-se por apresentar grupos quimicamente ativos capazes de reagir covalentemente com celulose na indústria têxtil, porém esta reação é estendida na bioquímica para purificação de proteínas por comprovada reação com moléculas biologicamente importantes. Deste modo, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo.

A inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise de seus grupos funcionais, que torna o corante quimicamente inerte. Alguns autores têm demonstrado que estes compostos na forma não hidrolisada apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de 50 anos em ambientes aquáticos, causando expressiva preocupação quanto aos aspectos ecológicos.

A aplicação e manufaturamento de outros corantes têxteis à base de enxofre, de complexantes metálicos, do tipo disperso e outros com elevada insolubilidade, embora produzam rejeitos mais facilmente removíveis, muitas vezes envolvem

substâncias secundárias que demonstram consideráveis problemas ambientais devido à natureza tóxica destes materiais (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

### 3.1.4 Aspectos Toxicológicos

A não biodegradabilidade dos efluentes têxteis se deve ao alto conteúdo de corantes (10 a 15% dos corantes não fixados são enviados ao rio), surfactantes e aditivos que geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas. Os valores médios e parâmetros característicos dos efluentes destinados ao tratamento de efluentes biológico e físico-químico das indústrias têxteis são dados na Tabela 1 (UEDA *et al*, 2007).

**Tabela 1:** Características dos despejos do processamento do algodão.

Processo	Composição	DBO (mg/l)	pH	Consumo de água (L/kg)
Engomagem	Amidos naturais, PVA e carboximetilcelulose (CMC)	620-2500	7-9	0,5-7,8
Desengomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200-5200	6-8	2,5-20,8
Cozimento	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxas, detergente e NaOH	100-2900	10-13	2,5-42,6
Mercerização	NaOH	50-800	5,5-14	16,7-309,0
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100-1700	8,5-12	2,5-124,5
Tingimento e Estamparia	Corantes e auxiliares de tingimento	60-600	6-12	41,8-250,6
Acabamento	Amidos, resinas, surfactantes, etc.	20-500	6-8	12,5

(Fonte: UEDA *et al.*, 2007)

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, i.e., ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias. A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50% da dose letal (LD50), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda ( $LD50 < 5g/Kg$ ) e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiônicos (ANLIKER, 1977).

Estudos biocinéticos têm mostrado evidências de que corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. Por outro lado, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a redução por bactérias da flora normal. Assim, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostre potencial bioacumulação. Entretanto, os riscos crônicos destes tipos de corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

Nesta classe de corantes, o grupo que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. Destes, pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos.

Entretanto, de um modo geral, o nível de risco à população parece ser pequeno quando comparado à ingestão oral destes compostos. A manifestação clínica do estado de alergia respiratória ao corante comumente aparece por sintomas de asma e rinites alérgicas. Diversos exemplos de sensibilidade deste tipo tem sido resultado da exposição a corantes do tipo reativo (ANLIKER, 1977; GUARANTINI & ZANONI, 2000).

### 3.2 Tratamento de efluentes têxteis

Embora tratamentos químicos venham sendo utilizados para descolorização de efluentes das plantas de tingimento têxtil, a adição de coagulantes, tais como, sulfato e cloreto de alumínio, sais de ferro, e polieletrólitos, além de serem caros ainda contribuem para a maior poluição ambiental. Devido à baixa biodegradabilidade destes contaminantes, tratamentos biológicos como processo de lodo ativado e contator biológico giratório não são muito eficientes para a remoção destes contaminantes dos efluentes.

Segundo McMullan *et al.* (2001), a quantidade de corantes perdidos depende da classe de aplicação do corante usado, variando de menos de 2% de perda, quando usado corantes básico, até valores da ordem de até 50% de perda quando usados certos corantes reativos.

Weber e Adams (1995) relatam que de 2 a 10% dos corantes aplicados em processos de tingimento são descarregados no efluente, dependendo da tonalidade e do corante utilizado. Estimativas recentes indicam que aproximadamente 12% de corantes sintéticos são perdidos anualmente durante a fabricação e em processos de tingimento, sendo que nesse caso, 20% da cor resultante é deixada no ambiente através de plantas de tratamento de efluentes.

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objetivo de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e ao maior rigor das leis ambientais.

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada



mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (BANAT, 1996).

A contaminação de efluentes por corantes pode levar a uma variedade de problemas ambientais. A água colorida pode afetar a vida de plantas e então um ecossistema inteiro pode ser destruído por contaminação da água por vários corantes (WANG *et al.*, 2005).

Por terem origem sintética e estruturas moleculares aromáticas complexas, os corantes se tornam mais estáveis nas condições ambientais, sob os efeitos da luz, pH e ataque microbiológico e têm maior dificuldade de biodegradação (GULNAZ *et al.*, 2006; FU & VIRARAGHEVAN, 2001).

A maioria dos processos de tratamento de efluentes industriais inclui o processo de lodo ativado, no qual os corantes são recalcitrantes. Assim, um tratamento final de polimento é requerido. Este usualmente envolve tratamentos físicos ou químicos, incluindo coagulação, floculação, biosorção (AKSU & TEZER, 2000), ultrafiltração, oxidação (com ozônio), reagente Fênton, peróxido de hidrogênio + radiação UV (KUSVURAN *et al.*, 2005; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001), destruição eletroquímica (PELEGRINI *et al.*, 1999) separação por membranas, ou adsorção usualmente com carbono ativado (ÓRFÃO *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2005; AL-DEGS *et al.*, 2000; FARIA *et al.*, 2004; ATTIA *et al.*, 2006). Tratamentos envolvendo processos combinados também são citados na literatura (GULNAZ *et al.*, 2006; KUSVURAN *et al.*, 2005; ÓRFÃO *et al.*, 2006).

No sistema de tratamento biológico, o lodo da clarificação final deve retornar a zona de aeração do processo de lodo ativado com uma razão de reciclo de 25 a 100%, dependendo da mistura desejada do líquido de sólidos suspensos.

O excesso de lodo ativado é sempre filtrado, seco, e então disposto em um aterro sanitário. O reuso deste lodo ativado residual é um desafio para mitigar os efeitos

de poluição ambiental e para tornar o processo mais econômico. Recentemente, um número de estudos tem sido reportado na remoção de compostos orgânicos perigosos e metais pesados de efluentes por biomassa de lodo ativado. Entretanto, estão disponíveis somente informações limitadas quanto ao reuso de biomassa no tratamento de efluente têxtil (CHEN & CHU, 2002).

### 3.2.1 Técnicas para o tratamento de efluentes

#### a) Técnicas de adsorção

As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Em geral, oferecem um método lento, não-econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala. O uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) também tem sido proposto propiciando uma boa remoção da cor. Em ambas as técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática (ANJANEYULU *et al.*, 2005; GUARANTINI & ZANONI, 2000).

#### b) Técnicas de coagulação/floculação

O uso da técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil. O método pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica

normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , amônia, etc.), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

#### c) Técnicas de degradação química

As técnicas de tratamento utilizando-se degradação química baseiam-se principalmente na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio. As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como no tratamento com cloro (KUSVURAN *et al.*, 2005). O método é baseado na remoção da cor do efluente através da clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo. O uso de processos de eletrólise do corante também tem sido empregado como medida alternativa (ROBINSON, 2001).

Neste sistema a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. O alto gasto com a energia usada, além da produção de reações paralelas, tais como cloro, radicais hidroxila e outras reações indesejáveis, tem diminuído a potencialidade do método. Entretanto, alguns autores têm demonstrado que métodos de degradação destes produtos via oxidação química ou eletroquímica poderiam ser mais bem aproveitados através de investimento em novos estudos visando a geração de metabólitos com características menos tóxicas e diminuição no custo (CATANHO *et al.*, 2006).

#### d) Técnica de degradação Fotoquímica

O método de degradação baseado em reações fotoquímicas tem se mostrado importante como etapa primária na degradação de alguns corantes, uma vez que os corantes sintéticos apresentam, a princípio, alta estabilidade quando submetidos à luz visível ou ultravioleta. O uso de radiação eletromagnética para produzir intermediários mais reativos capazes de promover degradação subsequente mais rápida ou mais eficiente, tem sido empregado para melhorar sua aplicação como método de tratamento (CATANHO *et al.*, 2006; GUARANTINI & ZANONI, 2000).

#### e) Técnicas de biodegradação

Uma área muito promissora para tratamento destes efluentes tem se baseado nos métodos de biodegradação. Entretanto, corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microorganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas (presença de ar), e sob condições anaeróbicas a degradação do corante se processa muito lentamente. Entretanto, a possibilidade de desenvolvimento de culturas de microorganismos do gênero *Pseudomonas*, após longo período de adaptação, tem mostrado a capacidade de mineralização de alguns tipos de corantes selecionados. Alguns trabalhos têm demonstrado que a combinação de reação de degradação seguida de métodos de adsorção pode aumentar o sucesso da técnica.

Guarantini e Zanoni (2000), concluíram que o tratamento eficiente das águas de rejeito da indústria têxtil requer programas de investimento de longo prazo e alto custo. A implantação destes sistemas certamente requer trabalho substancial de engenharia civil com plantas de grandes áreas de construção e altos investimentos. É importante salientar que a adequação de qualquer um dos métodos de tratamento escolhido para degradação do corante será muito mais efetivo, mais fácil e mais barato, se realizado na estação de tratamento da indústria, isto é, antes de atingir os mananciais. O aumento da diluição destes compostos na presença de outras descargas

de origem industrial e doméstica em sistemas de esgoto comum exigiriam procedimentos muito mais drásticos, sensíveis e caros para identificação e remoção específica destes corantes.

Deste modo, o lançamento não controlado destes resíduos, em maior ou menor nível de concentração, interferirá na absorção da luz pela biota aquática, na potencial acumulação e ou ainda serão transportados para a estação de tratamento de água municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água), contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população (ALMEIDA *et al.*, 2004; GUARANTINI & ZANONI, 2000).

### **3.3 Processo de Adsorção**

No processo adsorptivo algumas das espécies químicas da fase fluida (adsorbato) aderem e são ou não retidas nas superfícies da fase sólida (adsorvente) em dois principais níveis de interação. Um primeiro tipo, de natureza física, é dito adsorção física. Interações mais fortes, a nível energético de reações químicas são identificados como adsorção química. Etapas de liberação dos componentes adsorvidos incorrem sobre o fenômeno de dessorção (RUTHVEN, 1984).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981).

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como Adsorção Química ou Quimissorção. Se a ligação é fraca, ao nível de forças de Van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido) a adsorção é conhecida como Adsorção Física ou Fisissorção. Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FOUST, 1982).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior.

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores. De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente,

concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1982, RUTHVEN, 1984).

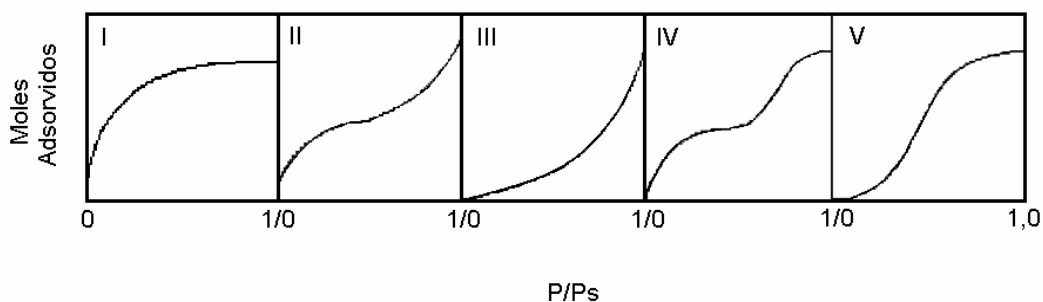
### 3.3.1 Isotermas de adsorção

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida  $q_e$  e a concentração da fase fluida  $C_{eq}$  a uma dada temperatura é chamada de *Isoterma de Adsorção*.

As isotermas de adsorção indicam:

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

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo BRUNAUER *et al.* (1940), freqüentemente chamada de classificação de BET (Figura 4).



**Figura 4:** Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer *et al.* (1940).

As isothermas para sólidos microporosos (microporos < 2nm), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. Ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50nm). Isothermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (PERRY *et al.*, 1999; RUTHVEN, 1984).

As equações de Langmuir e Freundlich (AKSU, 2001) são em comum usadas para descrever o equilíbrio de adsorção, técnica esta, aplicada no tratamento de águas residuárias.

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as



moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela equação 1 (KUMAR & SIVANESAN, 2006).

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

Onde  $q_e$  representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio,  $q_m$  representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa e a constante de equilíbrio,  $K_L$ , pode ser usada para determinar a entalpia de adsorção  $\Delta H$ , usando a Equação de Clausius-Clapeyron (equação 2):

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , que é definido pela equação 3. O valor do parâmetro  $R_L$  indica o tipo de isoterma de adsorção (Tabela 2) (CIOLA, 1981).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

**Tabela 2:** Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ .

$R_L$	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A equação de Freundlich é dada pela equação 4 (AKSU, 2001; TREYBAL, 1980):

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

Onde  $K_F$  é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e  $n$  é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção.

A relação empírica proposta por Radke e Prausnitz (1972) foi baseada no modelo de Langmuir. O modelo apresenta a introdução de um novo termo na isoterma de Langmuir e é representado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e^b} \quad (5)$$

Onde  $q_e$ ,  $C_e$  e  $K_L$  são as mesmas variáveis presentes na isoterma de Langmuir e  $b$  é um parâmetro característico para cada sistema.

### 3.3.2 Cinéticas de adsorção

A necessidade do desenvolvimento de novos modelos de utilidade prática, em termos matemáticos simples, para propósitos de projetos, tem induzido a pesquisa de expressões empíricas que concordam com os resultados experimentais (NEVSKAIA *et al.*, 1999). Vários modelos foram estudados, para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsortivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão estudados neste trabalho são: Cinética de Pseudo 1ª Ordem; Cinética de Pseudo 2ª Ordem e Difusão intrapartícula.

### 3.3.2.1 Cinética de Pseudo 1ª ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudo 1ª ordem apresentada na equação 6 (WANG *et al.*, 2005 e GULNAZ *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Após a integração e aplicação das condições  $q_t = 0, t = 0$ ; quando  $q_t = q_t, t = t$  tem-se a equação 7.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

A equação 7 foi a primeira equação proposta por Lagerdreen (HO & MCKAY, 1999), para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida.

Através da equação 7, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  encontrar os valores de  $q_1$  e  $k_1$ . Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não possui bons ajustes para todo o período de adsorção então, a equação é geralmente aplicada acima dos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU & TEZER, 2000).

### 3.3.2.2 Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da equação 8 (AKSU, 2001 e GULNAZ *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (8)$$

Integrando, nos mesmos limites da equação 7, a equação pode ser apresentada na forma da equação 9.

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (9)$$

A equação 9 pode ser linearizada, obtendo-se a equação 10.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (10)$$

Onde  $k_2$  e  $q_2$  podem ser obtidos do gráfico de  $(t/q_t)$  versus  $t$ . A velocidade de adsorção inicial ( $h$ ) pode ser calculada pela equação 11.

$$h = k_2 q_2^2 \quad (11)$$

### 3.3.2.3 Cinética da Difusão Intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (*apud* HO & McKAY, 1998). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada (equação 12).

$$q_t = k_{in} t^{1/2} \quad (12)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva  $q_t = f(t^{1/2})$ . Tais gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (CHEN *et al.*, 2003). A equação 12 considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula

linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula ( $k_{in}$ ).

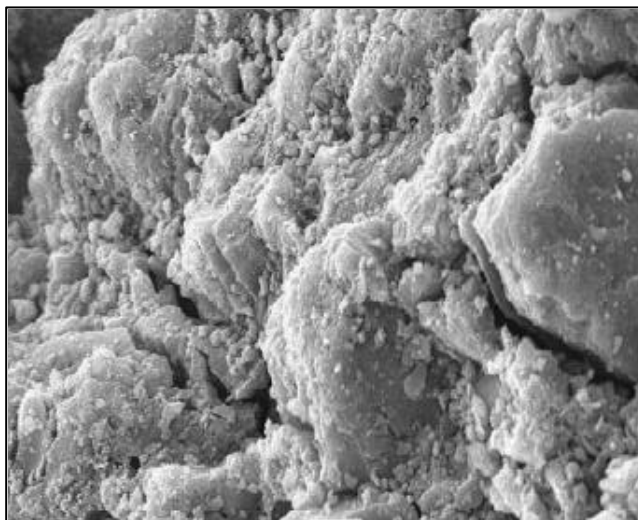
Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação  $R^2$ .

### 3.3.3 Materiais adsorventes e suas aplicações

Os carvões ativados são usualmente obtidos de materiais com alto conteúdo de carbono e que tenham uma boa capacidade de adsorção, a qual é determinada principalmente pela estrutura de seus poros. Devido à capacidade de adsorção, os carvões ativados são muito úteis na separação de misturas e purificação de líquidos (OTERO *et al.*, 2003).

O carvão ativado é o adsorvente mais extensamente utilizado na remoção de cor e no tratamento de efluentes têxteis, mas devido ao seu alto custo, seu uso tem sido reduzido para aplicação em grande escala. Além do mais, o desenvolvimento de adsorventes alternativos de baixo custo têm sido o foco de pesquisas recentes.

O carvão ativado é também usado na separação de misturas e purificação de líquidos devido a sua capacidade de adsorção. Esta capacidade de adsorção é particularmente determinada pela estrutura porosa do carbono conforme pode-se observar na Figura 5, embora sua estrutura química tenha também certa influência (AKSU, 2001; CALVO *et al.*, 2002; JU *et al.*, 2006).



**Figura 5:** Micrografia MEV de superfície do carvão ativado Fitrasorb 200 (Calgon, USA). Ampliação de 1000x (CHEN *et al.*, 2003).

A adsorção em carvão ativado é um processo bem conhecido para eliminação de poluentes orgânicos de efluentes líquidos, incluindo águas residuárias coloridas das indústrias têxteis. Um grande número de publicações técnicas e científicas aborda a remoção de corantes de soluções aquosas por adsorventes carbônicos, mas muitas destas pesquisas referem-se ao estudo com carvão ativado comercial. Além do mais, o desempenho destes materiais é ocasionalmente interpretada somente em termos de suas propriedades físicas (área de superfície, porosidade, etc.) sem levar em consideração a influência química de sua superfície, a qual pode ser a chave da otimização (ÓRFÃO *et al.*, 2006).

Alguns produtos agrícolas têm sido usados como adsorventes de baixo custo como semente de girassol (SUN & XINGJING, 1997), polpa de maçã, palha de trigo (ROBINSON *et al.*, 2002), eucalipto (MORAIS *et al.*, 1999), turfa nativa (ALMEIDA *et al.*, 2004), etc., mas eles contêm cargas negativas de celulose, as quais repelem os corantes aniônicos. Eles podem ser modificados em baixas condições pH para reduzir a repulsão dos íons, mas isso significa um alto custo para o ajuste do pH.

Certamente, os materiais residuais têm, recentemente, se tornado um objeto de considerável interesse tais como o lodo residual do biogás, vermiculita, quitosana (CHIOU & LI, 2003; WU *et al.*, 2001), materiais sólidos residuais de diferentes indústrias como cinzas de fundo, lodo, lamas vermelhas, “fly ashes”, lodo de fornalha de explosão, etc. Estes materiais têm a tendência de remover mais contaminantes inorgânicos do que orgânicos. Por outro lado, a lama carbonatada residual de plantas de fertilizante tem sido encontrada por ser um bom adsorvente de muitas moléculas orgânicas (JAIN *et al.*, 2002). As habilidades de adsorção deste diferentes materiais são principalmente atribuídas para a carga de superfície as quais dependem do pH (NETPRADIT *et al.*, 2003).

O lodo de hidróxido metálico é um resíduo seco da indústria eletrônica, o qual é produzido por precipitação dos íons metálicos do efluente com hidróxido de cálcio. O lodo contém hidróxidos metálicos insolúveis  $M(OH)_n$ , e outros sais:  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$ ,  $NaCl$ ,  $NaHCO_3$  e podem ser eficientes na adsorção de corantes diretos de soluções aquosas. Este lodo também pode ser usado no tratamento de efluentes de indústrias de fertilizantes, pesticidas, eletrônicas, etc. (NETPRADIT *et al.*, 2003).

Pesquisas recentes estão sendo centradas na recuperação de metais pesados usando diferentes biomateriais, tais como lodo de esgoto, lodo de digestores e biomassa residual de bioprocessos. Devido à carga negativa da superfície e composição da membrana, organismos (bactéria, levedura, fungo) são adsorventes naturais de íons metálicos. O excesso de lodo ativado é uma excelente oportunidade na remoção de metais pesados por biosorção devido a sua disponibilidade (KARGI & CIKLA, 2006).

### 3.3.4 Eficiência do processo de adsorção em diferentes adsorventes

Jain *et al.* (2002) estudaram a eficiência do processo de adsorção de metilfenóis em adsorventes carbonatados verificando que os adsorventes carbonatados

tiveram um aumento de 45% em relação à eficiência do processo de adsorção quando comparado à adsorção padrão com carvão ativado e este adsorvente pode, portanto, ser empregado na remoção de metilfenóis de efluentes.

Os pesquisadores Órfão *et al.* (2006), Faria *et al.* (2004) e Al-Degs *et al.* (2000) modificaram a superfície química de um carbono ativado comercial por tratamentos apropriados para obtenção de amostras com propriedades ácidas ou básicas sem mudar os parâmetros texturais das amostras de carbono ativado. As pesquisas mostraram que a adsorção do corante reativo (aniônico) na amostra básica é favorável. Isto é explicado devido às interações dispersivas e eletrostáticas envolvidas.

Gulnaz *et al.* (2006) estudaram a remoção do corante reativo Black 5, avaliando a capacidade de adsorção deste corante por lodo ativado seco obtido de um sistema de tratamento biológico de efluentes, o qual recebe para tratamento efluentes de indústrias têxteis, alimentícias, papel e celulose, indústrias poliméricas, etc. Foi avaliado o efeito do pH inicial, concentrações, temperatura e hidrolização do corante. O modelo da isoterma de Langmuir foi bem descrito pela adsorção do corante reativo e a capacidade de adsorção máxima (ao pH 2) do lodo ativado seco foi determinada como 116, 93 e 71 mg/g para 20, 30 e 50° C, respectivamente. A análise FT-IR mostrou que o lodo ativado seco tem diferentes grupos funcionais. Estes grupos funcionais estão disponíveis para reagir com moléculas de corantes em soluções aquosas. Os modelos de cinética de Pseudo-Primeira ordem e Pseudo-Segunda ordem foram comparados, obtendo-se melhor concordância dos dados com o segundo modelo. A capacidade de adsorção da biomassa decresceu com a hidrolização do corante de 74 para 38 mg/g. Com isto, conclui-se que o lodo ativado seco pode ser usado como um adsorvente natural abundante de baixo custo para remoção de corantes reativos.

Chen e Chu (2002) estudaram a utilização da biomassa seca de lodo ativado para adsorção de várias classes de corantes têxteis em um processo em batelada à temperatura constante. Os testes de adsorção mostraram que a biomassa teve



afinidade para adsorver corantes aniônicos, tais como Direct Orange 39 e Direct Red 83, ou para adsorver corantes não-iônicos, tais como Disperse Violet 8 e Disperse Yellow 54 ao tempo de contato de 6h. Entretanto, a biomassa pode interagir com corantes catiônicos (corantes básicos) sob as mesmas condições de adsorção. Os resultados dos experimentos de adsorção indicaram que a estrutura química, basicidade e o peso molecular das moléculas do corante básico têm influência na capacidade de adsorção e um processo controlado pela difusão no filme. As curvas dos efeitos da temperatura são suaves e contínuas, sugerindo que esta adsorção é quimiosorção, que é a formação de uma camada monomolecular na superfície do adsorvente. Os resultados da capacidade de adsorção decrescem com o aumento da temperatura, mostrando que o processo é de natureza exotérmica e o baixo valor da energia de ativação indica que a adsorção do Basic Violet 3 é mais rápida na superfície da biomassa.

A biosorção de corantes reativos (Reactive Blue 2—RB2 and Reactive Yellow2—RY2) por lodo ativado seco foi investigada por Aksu (2001). A capacidade de adsorção do biosorvente foi mostrada como função do pH inicial, concentração de corante inicial e tipo de corante. Os dados de equilíbrio ajustaram-se bem para ambos os modelos de adsorção: Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que ambos os corantes seguiram os modelos de cinética de Pseudo-Segunda ordem e a capacidade de biosorção de ambos foi de 107,1 mg/g para concentração inicial de solução adsorbato RB2 de 198,9 mg/L e de 123,5 mg/g para uma concentração inicial de solução adsorbato RY2 de 204,0 mg/L.

Ju *et al.* (2006) estudaram a remoção do corante reativo por lodo de esgoto ativado seco. A biosorção do corante reativo de soluções aquosas usando o lodo ativado foi estudada usando um sistema e batelada levando em consideração o pH inicial, temperatura, quantidade e pré-tratamento do adsorvente. Ambos os modelos de isotermas, Langmuir e Freundlich, descreveram o equilíbrio de adsorção do corante

reativo, porém a isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste dos dados experimentais. Os modelos de cinética de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda ordem foram usados para investigar o mecanismo de adsorção. A capacidade de adsorção do corante Rhodamine-B (Rh-B) aumentou com o decréscimo do pH inicial e temperatura.

Otero *et al.* (2003) também seguiram a mesma linha de pesquisa e concluíram que segundo os resultados de equilíbrio e cinética, o lodo de esgoto seco é um material muito eficiente na remoção do Azul de Metileno da solução em estudo.

### 3.3.5 Modificações da superfície química do carbono ativado para remoção de contaminantes

Devido a sua versatilidade e aplicação em grande escala, o carvão ativado é extensamente usado como meio de remoção de contaminantes. Pesquisas recentes estão focadas em realçar a ativação do carvão ativado por modificação de suas propriedades a fim de permitir que o carvão desenvolva afinidade para determinados contaminantes.

É essencial entender os vários fatores que influenciam a capacidade de adsorção do carvão ativado bem como suas modificações, as quais estão relacionadas com os atributos físicos e químicos específicos que podem realçar suas afinidades aos metais, espécies orgânicas e/ou inorgânicas em soluções aquosas. Estes fatores incluem área superficial específica, distribuição tamanho-poro, volume do poro e presença de grupos funcionais de superfície (YIN *et al.*, 2006).

Geralmente a capacidade de adsorção aumenta com a área específica devido à disponibilidade dos sítios de adsorção relacionados ao tamanho dos poros, aos microporos distribuídos, do tipo de matéria-prima usada, do grau de ativação durante os estágios de produção e da frequência de regeneração.

Recentemente, pesquisas têm dado ênfase na modificação destes atributos físicos e químicos. A Tabela 3 lista e compara as vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes para o carvão ativado (YIN *et al.*, 2006).

**Tabela 3:** Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes.

Modificação	Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Características químicas	Ácido	Aumenta o grupo funcional ácido na superfície do carvão ativado e aumenta a habilidade de ligação com espécies metálicas.	Podem diminuir a área de superfície BET e volume do poro. Pode ter efeito adverso na captura de orgânicos. Pode emitir SO <sub>2</sub> não desejável (tratamento com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou NO <sub>2</sub> , tratamento com gás HNO <sub>3</sub> )
	Básico	Aumenta a captura de orgânicos	Pode, em alguns casos, diminuir a captura de íons metálicos.
	Impregnação de material extra	Aumenta a capacidade de oxidação catalítica.	Pode diminuir a área de superfície BET e o volume do poro.
Características físicas	calor	Aumenta a área de superfície BET e volume do poro	Diminui o oxigênio dos grupos funcionais de superfície.
Características Biológicas	Bioadsorção	Prolonga a vida do Carvão Ativado pela rápida oxidação de orgânicos por bactérias, antes que o material possa ocupar os sítios de adsorção.	A espessura de encapsulamento do biofilme do Carvão ativado pode impedir a difusão de espécies adsorptivas.

(Fonte: YIN *et al.*, 2006)

### 3.3.5.1 Modificação das características químicas

A superfície do carvão ativado pode dispor de características ácida, básica ou neutra dependendo da presença de grupos funcionais de superfície. A modificação química visa conferir um tratamento específico para modificar os grupos funcionais inerentes da superfície do carvão ativado. Sabe-se que as espécies químicas são

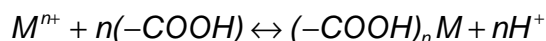
removidas por adsorção utilizando carvão ativado devido, predominantemente, à formação de um complexo de superfície entre as espécies e os grupos funcionais de superfície. Isto é especialmente significativo no caso da remoção de substâncias inorgânicas e metais de soluções aquosas onde, os carvões ativados são geralmente menos efetivos quando comparados à remoção de componentes orgânicos. Isto ocorre devido ao fato de que os metais freqüentemente existem em soluções como íons ou como complexos hidro-iônicos (YIN *et al.*, 2006).

Os tipos predominantes de grupos funcionais de superfície do carvão ativado são complexos de oxigênio de superfície tais como o grupo carbonil. Os complexos de oxigênio de superfície do carvão ativado podem ser criados via dois métodos de oxidação importantes, úmidos, oxidação seca e molhada. A oxidação seca é um método que envolve reações com gases oxidantes (tais como vapor de água, CO<sub>2</sub>, etc.) em altas temperaturas (>700° C) enquanto que a oxidação molhada envolve reações entre as superfícies do carvão ativado e soluções oxidantes de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl e ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), em condições de reação branda (20 a 100° C) (YIN *et al.*, 2006).

### Tratamento ácido

Muitas investigações, com ênfase na remoção de metais de soluções aquosas, são direcionadas pela modificação da superfície química do carbono para aumentar seus grupos funcionais ácidos de superfície, os quais são tipos de complexos oxigenados. Pode-se citar como exemplos os grupos carboxil, quinona, carbonil, lactona, hidroxil e anidrido carboxílico (WIBOWO *et al.*, 2006).

Estes grupos funcionais específicos são essenciais para adsorção de metais pesados devido aos atributos destes grupos onde os cátions dos metais alcalinos-terrosos podem ser integrados com os grupos que formam complexos como indicado na reação abaixo:



A reação acima ocorre devido ao mecanismo de troca dos cátions onde os cátions metálicos trocam sítios com o íon hidrogênio previamente atacado por um grupo carboxílico como ilustrado na Figura 6.



**Figura 6:** Mecanismo de troca de cátions do grupo carboxílico da superfície do carbono (YIN *et al.*, 2006).

Em geral, as reações ácidas no carvão ativado têm sido associadas com as estruturas oxidadas, nas quais fazem parte da quimiosorção do oxigênio encontrado em toda a superfície do carvão o qual tenha sido exposto ao ar ou outro meio oxidante.

Além do uso de ácidos oxidantes fortes, tais como, ácido nítrico, outros reagentes de oxidação, tais como, peróxido de hidrogênio, oxigênio e ácido acético são usados para aumentar os grupos funcionais ácidos (YIN *et al.*, 2006).

Em muitos casos, o tratamento com agentes oxidantes produz modificações nas características texturais do carvão ativado original e, pode ocorrer a redução da superfície BET e do volume total do poro. A redução pode ser atribuída à destruição da estrutura dos poros causada pela oxidação severa do ácido utilizado no tratamento.

Enquanto o tratamento ácido é favorável para aumentar a captura de íons metálicos, este pode ser prejudicial para a captura de orgânicos (especialmente fenol) (JAIN *et al.*, 2002) de soluções aquosas. O tratamento ácido pode destruir os grupos básicos presentes na superfície do carvão ativado, porém, quando têm-se soluções com elevada concentração de fenol, o efeito pode ser ao contrário e isto ocorre devido à prevalência de interações adsorbato-adsorbato, as quais podem, eventualmente,

serem aumentadas na presença de grupos oxigenados (LIU *et al.*, 2007; YIN *et al.*, 2006).

#### Tratamento básico

Estudos recentes indicam que a área específica da superfície do carvão ativado diminui com o tratamento básico, porém, este tratamento seja com amônia ou com NaOH, são eficientes na remoção de substâncias básico-orgânicas e a capacidade de adsorção de metais pelo carvão ativado é afetada quando é feito um tratamento básico devido ao decréscimo da área superficial específica ou volume do microporo (LIU, *et al.*, 2007; ÓRFÃO *et al.*, 2006; YIN *et al.*, 2006).

#### Impregnação de materiais convenientes

O termo impregnação é definido como uma fina distribuição de substâncias químicas na superfície interna do carvão ativado. Segundo vários pesquisadores, os métodos de impregnação excluem os tratamentos ácido ou básico. O efeito de impregnação no carvão ativado é feito com substâncias que, geralmente, não exercem influência significativa no pH da superfície do carvão ativado. Estas substâncias podem ser metais ou materiais poliméricos e em algumas aplicações, os materiais de impregnação estão presentes na forma de hidróxidos, carbonatos, cromatos ou nitratos nos quais são impregnados por tratamento térmico à elevada temperatura (150-200°C) para decompor os ânions (YIN *et al.*, 2006).

#### 3.3.5.2 *Modificação das características físicas*

Todas as técnicas de modificação do carvão ativado, algumas vezes, constituem menores mudanças em suas características físicas (como exemplificado pelo tratamento ácido), entretanto, existem pesquisas específicas onde as

características físicas são modificadas, tais como, a área da superfície BET e o volume do poro, assim, aumenta-se a magnitude destas características, aumentando a eficiência na remoção de contaminantes, especialmente neste caso, na adsorção de orgânicos.

A maioria destes estudos utilizou tratamentos térmicos como sendo uma técnica única para alcançar aumentos requeridos nas características físicas, entretanto, existem também outras técnicas definitivas de tratamento utilizadas por pesquisadores para obter efeitos similares como, por exemplo, a impregnação de carboidratos pelo carvão ativado, conseqüente carbonização a 1173K e ativação com CO<sub>2</sub>. Reportouse que esta técnica aumentou o volume do macroporo do carvão ativado e reduziu, não apreciavelmente, o tamanho do poro (JAIN *et al.*, 2002).

Um problema significativo do tratamento térmico do carvão ativado é que os grupos funcionais de oxigênio de superfície (os quais são termicamente instáveis) podem ser destruídos em altas temperaturas, então, a destruição destes grupos pode indicar uma menor capacidade para formar quelatos com espécies metálicas e isto reduz a captura rápida destas espécies pelo carvão ativado modificado (YIN *et al.*, 2006). Entretanto, os carvões geralmente adquirem um caráter básico depois do tratamento térmico em altas temperaturas (acima de 700 °C) em atmosfera inerte (SERRANO *et al.*, 1998; ÓRFÃO *et al.*, 2006; WIBOWO *et al.*, 2006). Isto pode ser argumentado devido ao tratamento térmico do carvão ativado ser geralmente favorável para o aumento da adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas desde que, as características básicas deste carvão ativado sejam ampliadas em altas temperaturas (YIN *et al.*, 2006).

#### 3.3.5.3 Bioadsorção

As águas naturais e residuárias contêm microrganismos que podem ser adsorvidos no carvão ativado durante o tratamento da água, especialmente no

tratamento de esgotos, devido sua superfície rugosa e fissurada, na qual os microrganismos podem se estabilizar e colonizar facilmente.

Muitas pesquisas de bioadsorção no carvão ativado são direcionadas à remoção de contaminantes facilmente biodegradáveis os quais possuem baixo peso molecular como, por exemplo, fenol, benzeno, corantes ácidos, todos em solução aquosa.

A bioadsorção pode aumentar a formação de colônias de bactérias no carvão ativado devido a:

- 1) Propriedades adsorptivas do carvão as quais produzem um aumento da concentração de nutrientes e oxigênio, assim como a remoção de componentes desinfetantes.

- 2) Estrutura porosa das partículas do carvão, as quais estão munidas de bactérias como um meio protetor.

- 3) Presença de uma grande variedade de grupos funcionais na superfície do carvão, as quais aumentam a adesão dos microrganismos e como resultado as bactérias adsorvidas na superfície do carvão ativado são altamente resistentes aos desinfetantes.

O biofilme formado no carvão ativado pode trocar a densidade das cargas de superfície, principalmente aumentando seus valores negativos, os quais podem aumentar sua capacidade de adsorção contra algumas espécies poluentes de cargas positivas tais como muitos metais pesados.

Entretanto, existe uma desvantagem distinta na bioadsorção a qual é a formação do biofilme que pode ter efeito encapsulante no carvão ativado. Se este biofilme se torna grosso demais, a espécie adsorbato pode encontrar dificuldade em se difundir através do biofilme e isto reduz a taxa de adsorção (YIN *et al.*, 2006).



### 3.3.6 Pesquisas recentes em adsorção com diferentes materiais quimicamente e/ou fisicamente tratados

A Tabela 4 lista pesquisas recentes na modificação de materiais adsorventes pela criação de grupos funcionais específicos de superfície visando aumentar a remoção de espécies químicas.

**Tabela 4:** Pesquisas recentes na modificação da superfície de materiais adsorventes.

Pesquisadores	Espécie adsorvente	Tratamento utilizado	Espécies removidas	Efeito na capacidade de adsorção
Calvo <i>et al.</i> (2002)	Lodo de esgoto seco	Pirólise com N <sub>2</sub> , ativação química com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98% e ativação por calor (seco à 105° C)	Azul de metileno	Para ambos os tratamentos, a capacidade de adsorção do corante foi baixa devido às altas proporções de microporos já para o lodo somente seco, a resposta de adsorção foi positiva.
Kargi e Cikla (2006)	Lodo residual em seco em pó obtido de uma planta de tratamento de efluentes de uma indústria de tinta	Tratamento químico com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% e ativação por calor (seco a 80° C)	Íons de Zinco metálico (Zn <sup>2+</sup> )	O tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> foi recomendável e a Isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais.
Jain <i>et al.</i> (2002)	Carvão adsorvente, lodo de alto-forno, pó e escória adsorvente.	Tratamento térmico a 200° C e tratamento químico com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Metil-fenóis (fenol e fenol substituído)	O carvão adsorvente atingiu uma maior capacidade de adsorção devida sua alta porosidade e aumento da área de superfície.
Chen e Chu (2002)	Lodo ativado de biomassa	Tratamento térmico (seco à 115° C por 24h)	Corante Básico Violeta 3	O lodo possui boa capacidade de adsorção de corantes catiônicos (básicos) e sua capacidade de adsorção é reduzida para corantes diretos e dispersos.
Otero <i>et al.</i> (2003)	Lodo de um digestor anaeróbico (esgoto) e lodo de	Pirólise com N <sub>2</sub> , ativação química com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98% e ativação por calor (seco à 105° C)	Azul de metileno	Os resultados de equilíbrio e cinética mostraram que o lodo de esgoto seco é o

	uma indústria de produtos agro-alimentícios			material mais eficiente para a remoção do azul de metileno da solução.
Órfão <i>et al.</i> (2006)	Carvão ativado comercial	Tratamento químico (básico) com H <sub>2</sub> à 700° C e tratamento químico ácido com	Corantes reativos (Rifax Red 3BN, C.I. reactive red 241)	A adsorção do corante reativo (aniônico) pela amostra básica (preparada por tratamento térmico com H <sub>2</sub> a 700° C) é favorável e quanto ao tratamento ácido, este é viável para valores de pH não muito elevados.
Serrano <i>et al.</i> (1998)	Carvão Ativado comercial	Tratamento térmico e químico com N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S ou SO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas (1173K, 573K ou 303K).	Mercúrio, Cádmio e Chumbo de soluções aquosas	A adsorção do Mercúrio pelas amostras quimicamente e termicamente tratadas foi muito mais alta do que para o Cádmio e para o Chumbo. A amostra preparada com N <sub>2</sub> teve a capacidade de adsorção do Mercúrio reduzida em relação aos outros tratamentos.
Przepiórski (2006)	Carvão ativado comercial	Tratamento químico com amônia Gasosa e térmico (amostra aquecida de 400 até 800°C por 2h) realizados em uma fornalha tubular horizontal programável	Fenol em solução aquosa	Em comparação com amostra não tratada, as amostras tratadas obtiveram um aumento na capacidade de adsorção do Fenol de soluções aquosas.
Liu <i>et al.</i> (2007)	Carvão ativado comercial	Tratamento químico ácido com HNO <sub>3</sub> ou básico com NaOH+NaCl	Cromo IV em solução aquosa	Maior capacidade de adsorção das amostras quimicamente tratadas com NaOH+NaCl em soluções com baixa concentração de Cromo IV.
Wibowo <i>et al.</i> (2006)	Carvão Ativado comercial	Tratamento ácido com HNO <sub>3</sub> 12M, tratamento básico (NaOH+HCl) e tratamento térmico feito em um reator tubular(fornalha em forma de tubo) com escoamento de N <sub>2</sub> a 800°C por 3h.	Benzeno e Tolueno em soluções aquosas.	O tratamento térmico aumentou a basicidade do carvão e o tratamento com HNO <sub>3</sub> não foi viável para aumentar a capacidade de adsorção devido ao aumento dos grupos oxigenados de

Pal <i>et al</i> (2006)	Carvão Ativado Comercial	Tratamento químico com Ácido Acético ou com amônia com posterior tratamento térmico (473 K por 4h) em fornalha tubular.	Ácido Cianúrico em solução aquosa.	superfície. A capacidade de adsorção das amostras quimicamente e termicamente tratadas aumentou com os valores de pH elevados e com o aumento da temperatura. Os tratamentos aumentaram a área de superfície BET do carvão e aumentou a área superficial do mesoporo.
Chingombe <i>et al.</i> (2006)	Carvão ativado comercial	Tratamento térmico (aquecimento a 1173K por 3h com H <sub>2</sub> ) em reator de quartzo e tratamento químico com Anidrido Acético+ Ácido Nítrico+ Ácido Sulfúrico.	Atrazina em solução aquosa.	A amostra termicamente tratada foi superior na capacidade de sorção da Atrazina.

### 3.3.7 Adsorção de corantes pelo carvão ativado modificado

A utilização de carvão ativado modificado na remoção de corantes industriais de solução aquosas é objeto de estudo de muitos pesquisadores Faria *et al.* (2004) estudaram o efeito do carvão ativado oxidado com ácido nítrico 6M e peróxido de hidrogênio 10M bem como tratamento térmico a 700 °C em H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> na capacidade de adsorção de corantes aniônicos e catiônicos e encontraram que o tratamento térmico com H<sub>2</sub> é uma técnica efetiva para a otimização na remoção de corantes.

Órfão *et al.* (2006) investigaram a adsorção, em carvão ativado tratado quimicamente com ácido e termicamente tratado, de dois corantes reativos têxteis, nomeados Rifafix Red 3BN e C. I. Reactive Red 241. Eles reportaram que, indiferentemente do pH da solução, a adsorção do corante reativo no carvão ativado básico é favorável, principalmente devido às interações dispersivas entre os elétrons  $\pi$  localizados no plano basal do carbono e os elétrons livres nas moléculas do corante,

enquanto que o carvão ativado tratado com ácido nítrico foi impróprio para a adsorção de corantes reativos devido às forças repulsivas desenvolvidas entre grupos oxigenados ácidos e as moléculas de corante.

Como os corantes são predominantemente, se não inteiramente, considerados componentes orgânicos, eles podem ser hidrolisados para aumentar os grupos funcionais ácidos no carvão ativado porque o tratamento ácido pode prejudicar a captura de corantes (YIN *et al.*, 2006).

Este efeito foi reportado pelo pesquisador Wang *et al.* (2005), o qual concluiu que o carvão ativado tratado com os ácidos hidrolórico 2M e nítrico, resultaram na redução da captura do azul de metileno por volta de 10,6% (HCl) e 13,5% (HNO<sub>3</sub>). Eles concluíram que o tratamento ácido removeu os grupos hidróxidos e produziu grupos funcionais de oxigênio ácidos na superfície do carvão, os quais extraíram os elétrons da banda  $\pi$  do carbono, reduzindo as interações entre as moléculas do azul de metileno e o carvão. Além disso, eles postularam que a alta adsorção do azul de metileno no carvão ativado tratado com HCl, ao invés do carvão ativado tratado com o HNO<sub>3</sub>, foi devido à adsorção dos íons negativos (Cl<sup>-</sup>) nos sítios positivos da superfície, então isto tornou a superfície mais negativamente carregada, facilitando a adsorção de moléculas com cargas positivas do azul de metileno.

### 3.3.8 Adsorção em leito fixo

Quando um efluente aquoso colorido percola através de uma coluna contendo um leito fixo adsorvente, os corantes são gradualmente removidos purificando progressivamente o resíduo aquoso à medida que este passa através da coluna. Não existe uma clara demarcação dos valores de concentração do resíduo alimentado e purificado no interior da coluna, ao invés disso uma zona de transição é formada a qual se desloca com o tempo, cuja concentração de adsorbato a montante é a concentração de alimentação e a concentração a jusante é praticamente zero. O movimento da zona

de adsorção pode ser graficado e é denominado “Curva de Breakthrough” conforme mostra a Figura 6. A ordenada da curva é a concentração, e a abscissa é o tempo de fluxo através da coluna, freqüentemente expresso em termos de volume de leito (RAMALHO, 1983).

Normalmente não se opera uma coluna de adsorção até seu esgotamento. Na prática a operação é interrompida quando a concentração de saída atinge um valor permissível. Esta concentração é referida como “Concentração de Breakthrough”. Esta objeção pode ser circunvencida utilizando várias colunas em série, nas quais o efluente de uma coluna é aplicado na próxima coluna. Neste caso, quando a concentração do efluente da última coluna em série atingir a “Concentração de Breakthrough” ( $C_e$ ), a primeira coluna da série deverá estar próxima ao esgotamento total. Neste tempo, a primeira coluna é enviada para a regeneração e o afluente é aplicado na próxima coluna da série. Simultaneamente uma coluna com adsorvente virgem, é levada ao final da série, a jusante da coluna que atingiu a “Concentração de Breakthrough”. Desta forma a concentração do efluente final nunca excederá a “Concentração de Breakthrough” especificada (Figura 7).

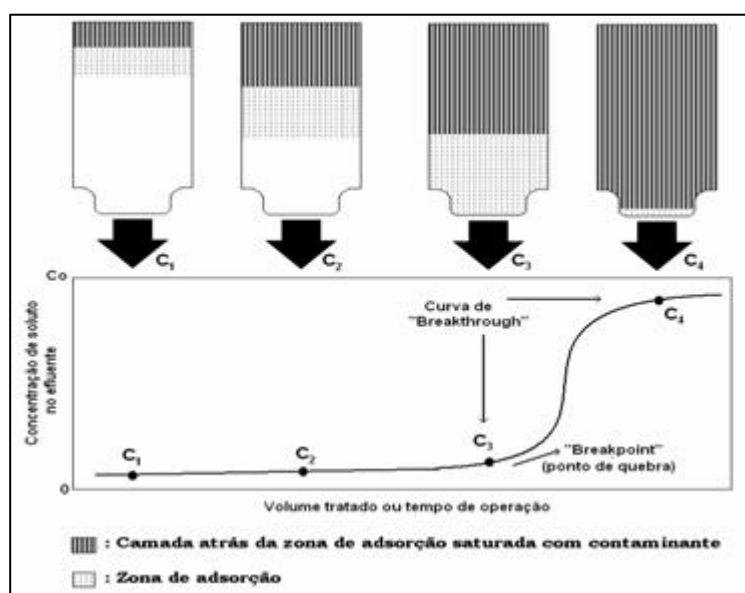


Figura 7: Curva de “Breakthrough” (RAMALHO, 1983).

A operação de colunas de adsorção em leito fixo é de natureza dinâmica, onde nenhum equilíbrio ou, estado estacionário é atingido. Assim a capacidade de adsorção determinada através das isoterms não pode ser aplicada de forma direta ao projeto de adsorvedores deste tipo.

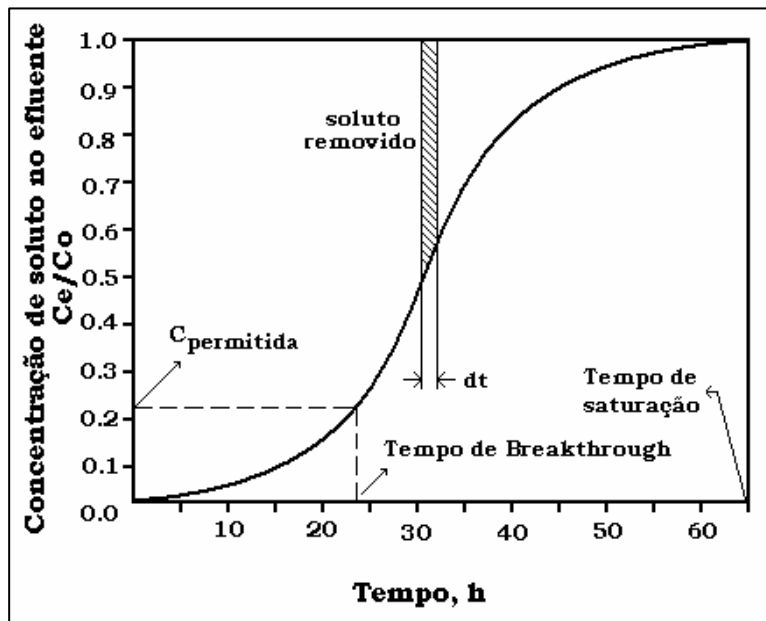
Uma alternativa confiável para o projeto de sistemas de adsorção de leito fixo é a obtenção de dados de testes em escala laboratorial sob condições similares as de operação em planta real. A obtenção de dados é baseada na utilização da equação de Borhart e Adam apresentada por Ramalho (1983), mediante a introdução dos conceitos de comprimento de leito crítico, capacidade adsortiva e a constante da taxa de adsorção, os quais são apresentados a seguir:

Comprimento de leito crítico ( $D_o$ ): é o comprimento teórico de leito empacotado para prevenir que a concentração de efluente não exceda o valor permissível da “Concentração de Breakthrough” no tempo  $t=0$ .

Capacidade Adsortiva ( $N_o$ ): é a máxima quantidade de soluto que pode ser adsorvida pelo adsorvente (mg de soluto/L adsorvente) quando a saturação acontece, dada conforme a equação 13:

$$N_o = \frac{Q}{V_c} \cdot \int_{t=0}^{t=t_e} (C_o - C_e) \cdot dt \quad (13)$$

A integral da equação equivale à área acima da curva na Figura 8, compreendida entre a abscissa  $t = t_b$  e  $t=t_e$  e limitada pela curva e pela reta  $C_e=C_o$ . A vazão da solução adsorbato é representada por  $Q$  e  $V_c$  é o volume de adsorvente.



**Figura 8:** Curva de “Breakthrough” (ruptura) típica para adsorção sobre carvão ativado (RAMALHO, 1983).

Constante da Taxa de Adsorção (K): é a constante da taxa de adsorção linear, dada pela equação 14:

$$r = K \cdot C \quad (14)$$

O comprimento de leito crítico, a capacidade adsortiva e a constante da taxa estão relacionadas com o tempo de operação dado pela equação de Bohart e Adam (equação 15):

$$t_s = \frac{1}{K \cdot C_0} \left[ \ln(e^{KN_0 D_0 / V} - 1) - \ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) \right] \quad (15)$$

Usualmente o termo exponencial  $e^{KN_0 D_0 / V}$  é muito maior que a unidade, portanto,  $e^{KN_0 D_0 / V} - 1 \approx e^{KN_0 D_0 / V}$  e a equação 15 é simplificada à equação 16:

$$t_s = \frac{N_0}{C_0 \cdot V} \cdot D_0 - \frac{1}{K \cdot C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) \quad (16)$$

A determinação dos parâmetros  $D_0$ ,  $N_0$  e  $K$  é realizada a partir de dados experimentais de adsorção em colunas de leito fixo e aplicados na equação 16 com uma velocidade superficial constante. Estes parâmetros permitirão o escalonamento (“*scale-up*”) do sistema a nível laboratorial para um sistema em planta piloto.

### 3.3.8.1 Estudos de adsorção em leito fixo

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas através de colunas de leito fixo de materiais adsorventes porosos é uma das várias aplicações em Engenharia Química (KACZMARSKI *et al.*, 1997). Os trabalhos apresentados a seguir exemplificam a grande diversidade de aplicação do processo de adsorção de contaminantes em colunas de leito fixo.

Peruzzo *et al.* (2007) estudaram a adsorção do corante Básico Verde 4 em colunas de adsorção em leito fixo empacotadas com carvão ativado granular com área superficial de  $1012 \text{ g/m}^2$  variando-se parâmetros experimentais como: diâmetro da coluna, vazão de alimentação, adição de eletrólitos e concentração do adsorbato na alimentação da coluna. Os resultados mostraram que a adição de eletrólitos aumentou o tempo de saturação da coluna devido à influência do eletrólito no processo de adsorção, aumentando a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente. O mesmo comportamento pode ser observado quando a coluna é alimentada com uma vazão de 3,2 ml/min. Quando se alimentou a coluna com uma vazão de 6,0 ml/min, o tempo de saturação da coluna foi reduzido significativamente de 10h para 4,5h. Este comportamento também pôde ser observado quando a concentração do adsorbato alimentado na coluna passou de 50 para 200 mg/L. Quando a coluna foi alimentada com uma vazão fixa de 3,2 ml/min e variou-se o diâmetro da mesma, o tempo de saturação do leito foi de 4,5h para os diâmetros de 5,8mm e 9,0mm. A quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente obtida por ajuste de Langmuir para o efluente em estudo foi de 61,44 mg/g.



Fernandes (2005) estudou a remoção de fenol em colunas de leito fixo recheadas com diferentes carvões ativados (Norit CGC 8-30 – carvão ativado comercial, CAI - Carvão Ativado Incombusto, CAP - Carvão Ativado da Pinha e CAS- Carvão ativado da Serragem). A concentração pré-estabelecida de 1mg/L foi atingida para o CAP em 165 minutos de adsorção, correspondendo à remoção de 0,41mg de fenol/g de adsorvente. Por outro lado, o adsorvente CAI atingiu o limite máximo estabelecido pela legislação após cerca de 300 minutos de contato, que resulta numa remoção de fenol de 0,73 mg/g. O Adsorvente CAS alcança o tempo de ruptura aos 16 minutos de adsorção, que corresponde à capacidade de adsorção em leito fixo de 0,04mg fenol/g de adsorvente.

A capacidade de adsorção dos carvões ativados, considerando apenas o tempo de ruptura, que seria o ponto onde o fluido (fenol) começou sair da coluna segue a seguinte ordem: Norit > CAI > CAP > CAS.

Soares (1998) obteve também uma curva de ruptura para um sistema monocomponente a uma concentração inicial de 50 ppm de corante monoclorotriazina Vermelha num leito de partículas de carvão termicamente ativado a 600°C. A coluna utilizada para a adsorção possui as dimensões de 0,18 mm de diâmetro e altura de empacotamento de 15 cm. Por meio do uso desta, pode-se avaliar a capacidade de adsorção da coluna e o tempo de saturação da mesma pelo adsorbato. Os resultados mostraram que em aproximadamente em 10 minutos ocorre a saturação do adsorvente, demonstrando uma baixa capacidade de adsorção do carvão mineral ativado quando comparados aos dados em batelada.

### 3.4 Tratamentos de lodos residuais industriais

Atualmente, um dos principais problemas nos tratamentos de águas residuárias é a geração de lodo (quantidade e disposição final). O lodo é um produto semi-sólido que tem origem nos tratamentos primários e secundários das estações de tratamento de efluentes.

Os lodos primários são aqueles obtidos naturalmente por sedimentação natural ou flotação de parte do material sólido em suspensão, sem utilização de produtos químicos. Na classe dos lodos químicos estão aqueles cuja obtenção se dá com auxílio de produtos químicos, que podem ser realizados nos tratamentos primário ou terciário. Os lodos secundários são obtidos nos tratamentos biológicos, os quais podem ser aeróbio ou anaeróbio (BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

As estações de tratamento de efluentes líquidos recebem despejos industriais provenientes de todo o processo têxtil, que passam por tanques de homogeneização e de estabilização, recebendo posteriormente, aditivos químicos que levam à formação de flocos aglutinadores das partículas em suspensão. Este “bolo” na forma de lodo é posteriormente compactado, retirado e enviado ao aterro sanitário juntamente com outros resíduos industriais (SOUZA & MAI, 1994).

A quantidade de lodo gerado em estações de tratamento é um fator econômico importante no contexto de tratamento de rejeitos líquidos. A disposição final do lodo é problemático e pode representar até 60% dos custos operacionais de uma unidade de tratamento de efluentes (MAZZER & CAVALCANTI, 2004).

#### 3.4.1 Composição química do lodo de efluente têxtil

Levando em conta o fato de o lodo ser proveniente de algumas etapas do processamento (principalmente a que envolve tingimento), é de se supor que em sua

composição estejam presentes substâncias tão diversas quanto soda, corantes, água oxigenada, gomas, resíduos de algodão, hipoclorito, sais ácidos, polímeros e outros (SOUZA & MAI, 1994).

A biomassa de lodo ativado é conhecida como uma rica massa orgânica composta de microrganismos (bactérias, algas e protozoários) e inorgânicos. A composição bioquímica desta massa orgânica são proteínas, lipídeos, polissacarídeos extra-celulares, ácidos nucleicos, composição da parede celular e outros componentes celulares dos microrganismos (GULNAZ *et al.*, 2006).

Gulnaz *et al.* (2006) analisaram o lodo seco de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil por espectrofotometria infravermelho e identificaram alguns compostos presentes no lodo, como: compostos poliméricos, ácidos carboxílico, proteínas, fenóis, grupos fosfatos e sulfurosos, polissacarídeos, entre outros. O resultado mostrou que a biomassa de lodo ativado seco foi caracterizada por bandas de proteínas, lipídeos, compostos poliméricos e grupos de ácido carboxílico, os quais são capazes de reagir com os grupos funcionais das moléculas dos corantes em soluções aquosas.

Já os pesquisadores Souza e Mai (1994) analisaram o lodo efluente de uma indústria têxtil e identificaram alguns compostos inorgânicos presentes neste lodo, como: cobre, potássio, ferro, manganês, cálcio, zinco, sódio, alumínio, fósforo, nitrogênio e magnésio. A alta concentração de alumínio esta relacionada ao emprego de sulfato de alumínio  $Al_2(SO_4)_3$  como agente floculador no processo de formação do rejeito. O mesmo raciocínio se aplica a grande concentração de sódio ( $Na^+$ ) neste lodo, justificada pelo uso de Hidróxido de Sódio (NaOH) no processo, usado como controlador de pH da água do efluente bem como o uso de Cloreto de Sódio (NaCl) no processo de tingimento.

### 3.4.2 Classificação dos lodos industriais

O lodo proveniente de sistemas de tratamento, apesar de ter consistência semi-sólida, é considerado como um resíduo sólido, de acordo com as definições da NBR 10004 (ABNT, 2004).

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos podem ser classificados como:

**Perigosos (Classe I):** Apresentam periculosidade provocando mortalidade, incidência de doenças e riscos ao meio ambiente em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

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

**Não Inertes (Classe II A):** Resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

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

Mendes (1998) relata que o lodo proveniente da estação de tratamento de indústria têxtil é classificado como resíduo de Classe II A – Não Inerte e de baixa toxidez. E, segundo Souza e Mai (1994), o lodo de efluente têxtil não apresenta elementos potencialmente tóxicos como o chumbo, cádmio ou mercúrio. Portanto, sua deposição em aterros sanitários não incorre em maiores danos ao meio ambiente e a lixiviação do mesmo, não implica, a princípio, em contaminação de lençóis freáticos. Porém, cada indústria constitui-se num caso distinto, com despejos diferentes, e conseqüentemente, lodos com características distintas. As frações sólidas dos lodos variam com a natureza do efluente tratado, com as quantidades e tipos de aditivos

utilizados e com as reações que ocorrem durante o tratamento. Assim, periodicamente as indústrias devem realizar a classificação dos seus lodos (CETESB, 1993).

### 3.4.3 Condicionamento de lodos

O condicionamento do lodo é uma etapa prévia ao desaguamento e influencia diretamente a eficiência dos processos mecanizados. O condicionamento pode ser realizado por meio da utilização de produtos químicos inorgânicos, de produtos químicos orgânicos ou de tratamento térmico.

O condicionamento visa modificar o tamanho e a distribuição das partículas, as cargas de superfície e a interação das partículas no lodo. Quanto maior a superfície específica das partículas, maior serão o grau de hidratação, a demanda de produtos químicos e a resistência ao desaguamento.

O condicionamento químico inorgânico é utilizado principalmente nos casos em que o desaguamento é realizado por filtração a vácuo ou pressão. Os produtos químicos normalmente utilizados são cal e cloreto férrico. O uso da cal hidratada e cloreto férrico objetiva principalmente o controle de pH, o controle de odores e a higienização dos lodos. O produto resultante da reação da cal com bicarbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) produz uma estrutura granular no lodo que aumenta sua porosidade e reduz sua compressibilidade (ANDREOLI *et al.*, 2001).

### 3.4.4 Secagem de lodos

A aplicação de calor para a secagem e higienização de lodos tem sido praticada por diversos países há muitos anos. As tecnologias mais antigas, embora efetivas, careciam de um melhor balanço energético. Atualmente, o desenvolvimento de equipamentos de secagem mais eficientes, agregado às pressões ambientais para a disposição segura de bio-sólidos, trouxeram novamente esta tecnologia à discussão.

O tratamento térmico consiste em passar o lodo por uma fonte de calor, de modo a provocar a evaporação da umidade existente no lodo e, conseqüentemente, alcançar a inativação térmica dos microrganismos. Para ser economicamente viável, o lodo precisa ser digerido e desidratado até a concentração de sólidos na ordem de 20-35%, antes de ser tratado termicamente. O lodo seco tem aspecto granular, apresentando teor de sólidos de 90-95%.

Os sistemas de secagem térmica são classificados em dois grandes tipos:

Secadores de contato direto: onde o ar quente fica em contato direto com o lodo, arrastando a umidade, gases e poeira;

Secadores de contato indireto: onde o calor é transmitido através de placas de troca térmica (ANDREOLI *et al.*, 2001).

### 3.4.5 O destino do lodo das ETE'S

Os resíduos líquidos são, via de regra, tratados em estações de tratamento de efluentes construídas pelas próprias empresas e até como uma decorrência da conscientização de muitos empresários do setor dos riscos ambientais causados pelo simples lançamento destes rejeitos no ambiente. Assim sendo, as estações de tratamento de efluentes líquidos recebem os despejos industriais provenientes de todo processo têxtil, que passam por tanques de homogeneização e estabilização, recebendo posteriormente aditivos químicos que levam à formação de flocos aglutinadores das partículas em suspensão. Dependendo da produção da empresa, tem-se uma quantidade maior ou menor de lodo. Num levantamento preliminar, constatou-se um volume da ordem de 6 toneladas/dia para empresas de médio-grande porte, como as existentes na região de Blumenau/SC.

Considerando-se as quantidades de lodo obtidas, bem como sua composição química provável, o depósito destes rejeitos torna-se um grande passivo ambiental.

Este fato, agravado pelos problemas estruturais de Blumenau/SC que, além de não contar com eficientes depósitos de lixo e rejeitos industriais, ainda faz sua captação de água para abastecimento urbano de um único manancial híbrido (rio Itajaí-Açu) susceptível a todo tipo de contaminação (SOUZA & MAI, 1994).

#### a) Aterro Industrial

O aterro é uma forma de disposição de resíduos no solo que, fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, garante um confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública.

Os aterros podem ser denominados aterros sanitários, quando projetados e implantados especialmente para a disposição de resíduos sólidos urbanos, ou aterros industriais, quando projetados e implantados especialmente para a disposição de resíduos sólidos industriais. Apresentam-se como a forma de destinação de tecnologia bastante conhecida, porém com um custo considerável para a indústria. Entretanto, deve-se sempre ter em mente que esses aterros não servem para disposição de todos os tipos de resíduos.

São passíveis de disposição em aterro os resíduos cujos poluentes neles contidos podem sofrer alguma forma de atenuação no solo, seja por processo de degradação, seja por processos de retenção (filtração, adsorção, troca iônica, etc). Os resíduos inflamáveis, reativos, oleosos, orgânicos persistentes ou que contenham líquidos livres não devem ser dispostos em aterros (CETESB, 1993; MENDES, 1998).

Os resíduos com baixo teor de umidade são os mais apropriados para se dispor em aterros industriais. Matérias com alto teor de umidade criam problemas pela formação de percolados devido à liberação da fase líquida. Lodos industriais apresentam alto teor de umidade sendo necessário secá-los antes de enviá-los ao aterro.

Os aterros industriais apresentam algumas restrições: constituem um processo extensivo que exige grande área para implantação e não resolvem necessariamente o problema de toxidez dos resíduos que continuam potencialmente perigosos, além de terem um custo alto para indústria geradora de lodo (NEIL *et al.*, 1997; MENDES, 1998).

#### b) Incineração

A incineração é um método de tratamento utilizado na destruição de resíduos perigosos. É provavelmente a melhor solução para o tratamento de resíduos altamente persistentes (organoclorados, organosfosforados), tóxicos, muito inflamáveis e ainda para o lixo hospitalar (CETESB, 1993).

Dentre os tipos de resíduos que apresentam maior potencial no que diz respeito à adequabilidade ao processo de incineração, incluem-se: resíduos orgânicos constituídos basicamente de carbono, hidrogênio e/ ou oxigênio; resíduos que contêm carbono, hidrogênio e cloro com teor inferior a 30% em massa e/ ou oxigênio e resíduos que apresentam seu poder calorífico inferior (PCI) maior que 4.700 kcal/kg (não necessitando de combustível auxiliar para a queima) (MAZZER & CAVALCANTI, 2004).

As características dos resíduos sólidos e seu comportamento durante a combustão determinam como devem ser misturados, estocados e introduzidos na zona de queima. Alguns líquidos, com baixo ponto de fulgor, serão facilmente destruídos enquanto outros, incapazes de manter a combustão, deverão ser introduzidos através de uma corrente de gás quente ou aspergidos diretamente sobre chama. Neste caso, pode ocorrer um fenômeno químico chamado craqueamento, no qual novas e indesejáveis substâncias podem ser formadas. Para evitar este tipo de problema é necessário manter a temperatura de combustão na faixa de 1200°C em 1400°C e o tempo de detenção entre 0,2 a 0,5 segundos ou em alguns casos de até 2 segundos (CETESB, 1993).



### c) Estabilização/solidificação

A estabilização consiste em um tratamento através do qual os constituintes perigosos de um resíduo são transformados e mantidos nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas. Tais transformações se dão por meio de reações químicas que fixam elementos ou compostos tóxicos em polímeros impermeáveis ou em cristais .

A solidificação, por sua vez, é uma forma de tratamento que gera uma massa sólida de resíduo tratado, melhorando tanto a sua integridade estrutural, quanto as suas características físicas, tornando assim mais fácil seu manuseio e transporte (SILVA *et al.*, 2007).

Portanto, a estabilização/solidificação tem como objetivos: melhorar as características físicas e de manuseio dos resíduos, diminuir a área superficial através da qual possa ocorrer a transferência ou perda de poluentes, limitar a solubilidade ou detoxificar quaisquer constituintes perigosos contidos no resíduo (CETESB, 1993).

Os processos de estabilização/solidificação existentes são classificados como fixação inorgânica e técnicas de encapsulamento. No primeiro caso os processos baseiam-se na utilização de materiais como cimento (MOREIRA *et al.*, 2001), argilas (OLIVEIRA *et al.*, 2004), etc., enquanto que no segundo caso são empregados polímeros orgânicos específicos. O material inerte pode ser utilizado na construção civil ou depositado em aterro industrial.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental e a metodologia empregada para avaliar a eficiência do adsorvente em estudo na remoção de corantes presentes em efluentes têxteis.

### 4.1 Seleção e estabilização das amostras de lodo provenientes da Indústria têxtil

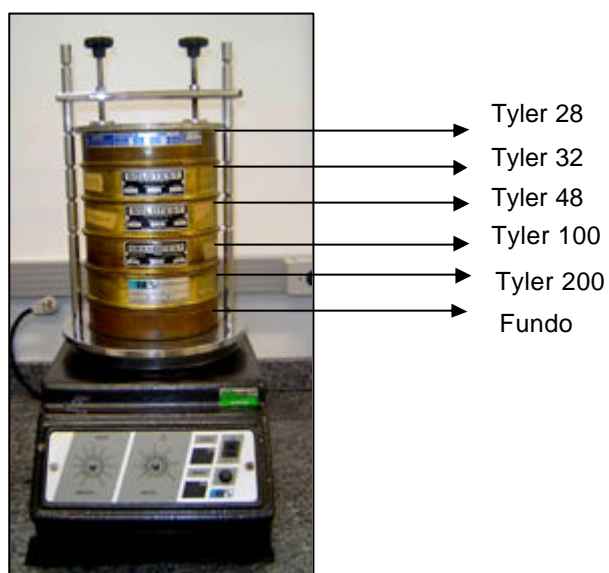
O lodo selecionado para o trabalho como material de partida (lodo “in-natura”) foi obtido da empresa ARTEX/COTEMINAS situada na cidade de Blumenau/SC e possui as seguintes características:

- coletado após processo de secagem;
- umidade de aproximadamente 10% em base seca;
- baixa atividade de água;
- alto tempo de armazenamento mantendo as características físico-químicas das amostras semelhantes durante todo o trabalho.

Após a etapa de seleção, o lodo selecionado mediante análise granulométrica foi acondicionado em embalagens metalizadas com aproximadamente 50g. As embalagens foram então seladas e armazenadas em refrigerador convencional para posterior realização do teste de umidade, sólidos fixos e voláteis e realização dos ensaios experimentais.

## 4.2 Análise granulométrica

Este ensaio foi realizado segundo a norma NBR 7181 (ABNT, 1984) a qual estabelece que certa quantidade de amostra seja peneirada por conjunto de peneiras série Tyler (28 a 200) acopladas a uma mesa vibratória. O conjunto de peneiras da série Tyler utilizada neste trabalho é apresentado na Figura 9.



**Figura 9:** Conjunto de peneiras utilizadas no ensaio granulométrico acopladas à mesa vibratória (marca Bertel).

A maior quantidade de lodo “in-natura” retido sobre uma das peneiras foi utilizado para os ensaios de caracterização e adsorção.

### 4.3 Caracterização físico-química do lodo “in-natura” e do adsorvente

#### 4.3.1 Teor de umidade, sólidos totais, voláteis e fixos

O valor do teor de umidade do lodo “in-natura” foi fornecido pela empresa ARTEX/Coteminas. Uma pequena quantidade de amostra foi utilizada para o teste de sólidos totais, no qual a amostra inicialmente foi pesada, levada à estufa (modelo 400-3, marca Ética) a 105°C até peso constante. Obtendo-se o peso final, por meio de cálculos específicos, obteve-se os sólidos totais do lodo “in-natura”.

Esta amostra proveniente da estufa foi levada à mufla (modelo 318.24, marca Quimis) a 200°C durante 3 horas e posteriormente foi aquecida durante uma hora a 550°C. O mesmo procedimento foi feito para o lodo ativado a 500°C. Assim, foram obtidas as percentagens de sólidos fixos e voláteis das amostras ativadas nestas temperaturas. Esta metodologia foi apresentada por Clesceri *et al.* (1989) no livro *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.

#### 4.3.2 Área Superficial e Volume de Microporos

Uma pequena amostra do lodo termicamente e quimicamente tratado (adsorvente pronto para o uso) foi analisada por adsorção de N<sub>2</sub> (nitrogênio) à temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção, Quantachrome Autosorb-1C localizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Este equipamento opera com um programa que calcula, entre outros, a área superficial do material, volume de poros, e tamanho médio dos poros. Os valores de área superficial foram calculados conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller, BET, (BRUNAUER *et al.*, 1938).

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura consistiu em obter uma microfotografia da estrutura física dos tipos de amostras de lodo, termicamente e quimicamente ativado, antes e após a adsorção, bem como a análise EDS identificando qualitativamente e quantitativamente a composição química presente nas amostras. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat), no Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC utilizando um microscópio eletrônico de varredura Modelo XL30 da marca Philips equipado com EDAX (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X).

#### 4.3.4 Análise de metais

No trabalho realizado por Souza e Mai (1994), o grau de toxidez do lodo de efluente têxtil foi analisado por meio de análises químicas e físicas (via espectrofotômetro de absorção atômica, método gravimétricos, etc) no qual constatou-se ausência completa de elementos potencialmente tóxicos como chumbo, cádmio e mercúrio.

Visando classificar o adsorvente quanto à presença de metais pesados conforme concentrações limites (mg/kg) estabelecidas para aceitável disposição do lodo em aterros sanitários e solos agrícolas apresentadas no Manual Técnico P- 4230 da CETESB (1999), aproximadamente 50g de adsorvente ativado termicamente e quimicamente foi analisado quanto à presença do Chumbo, Cádmio e Mercúrio por espectrometria de absorção atômica. Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. O processo usual consiste em introduzir a solução da amostra, na forma de um aerossol, em uma chama apropriada. A chama cumpre, assim, a função da célula na absorciometria convencional. A

extensão da absorção, que se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável presente na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra. Esta análise foi realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau (IPTB).

#### 4.4 Ativação térmica e química do lodo

As melhores condições de ativação térmica e química do lodo “in-natura” quanto à temperatura, tempo de ativação por aquecimento, tipos e concentrações de ácidos utilizados, foram determinados mediante ensaios preliminares. Estes ensaios são detalhadamente descritos na Patente INPI nº 017070001291/2007 depositada por Ulson de Souza *et al.* (2007).

**Ativação por aquecimento:** Para cada ensaio de adsorção (cinética, isoterma ou ensaio em contínuo), aproximadamente 100g de lodo “in-natura” foi levado à mufla na temperatura de 200°C permanecendo nesta durante 3 horas. Após isto, a mesma amostra permaneceu na mufla durante uma hora à temperatura de 500°C. Este procedimento foi baseado no trabalho desenvolvido por Jain *et al.* (2002), no qual os autores utilizaram o mesmo tratamento térmico descrito para obter um composto adsorvente de multifenóis a partir de materiais de baixo custo. A temperatura de ativação a 200°C elimina certa quantidade de sólidos voláteis sem agredir o material e o aquecimento feito a 500°C elimina grande parte dos sólidos voláteis evitando assim, grandes mudanças nas características físicas da partícula devido ao aumento da temperatura.

**Ativação química:** Esta metodologia segue inicialmente a ativação por aquecimento como descrita anteriormente. Após esta, 1g de lodo é colocado em contato com 100ml de uma solução ácida (ácido acético 1M) permanecendo sob

agitação em “shaker” (Modelo TE 420, marca Tecna) durante 2 horas. Esta amostra foi então filtrada em papel filtro simples e levada à estufa à temperatura de 105°C permanecendo nesta até peso constante. Assim, a amostra estava pronta para ser utilizada nos ensaios de adsorção quando necessário.

A Figura 10 apresenta o lodo de efluente têxtil tratado termicamente e quimicamente (adsorvente pronto para o uso).

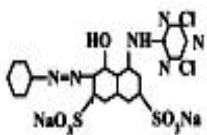
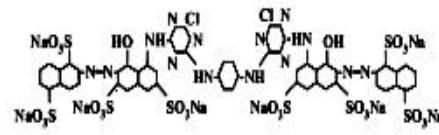


**Figura 10:** Lodo de efluente têxtil tratado termicamente e quimicamente.

#### **4.5 Corantes reativos utilizados como adsorbato**

Os corantes utilizados nos ensaios de adsorção foram: corante reativo Procion Vermelho MX-5B (Cl - Reactive Red 2) e Procion Vermelho HE -7B (Cl - Reactive Red 141) . Os diferentes corantes foram escolhidos com o objetivo de estudar a aplicação do adsorvente utilizando corantes com diferentes classes químicas funcionais. A Tabela 5 apresenta as propriedades e estruturas químicas dos corantes reativos utilizados.

**Tabela 5:** Propriedades e estruturas químicas dos corantes reativos utilizados.

Corantes	Reactive Red 2	Reactive Red 141
Classe Química	Monoazo	Diazo
Sistema reativo	Diclorotriazina	Monoclorotriazina
Peso Molecular (g/gmol)	601,323	1.774,159
Comprimento de onda máximo ( $\lambda_m$ )	538	544
Estrutura Química		

#### 4.6 Preparação das soluções padrão de corantes

Os corantes foram utilizados sem tratamento prévio. Inicialmente, uma solução padrão concentrada (2000 mg/L) foi preparada a partir da mistura de quantidades estabelecidas de corante e água destilada. A solução padrão deu origem a todas as outras soluções utilizadas experimentalmente através de diluição (100, 200, 300, 500, 700, 1000, 1500 mg/L). Em seguida o pH das soluções diluídas foi ajustado em um pHmetro (marca Digimed), nos níveis desejados com adição de Ácido Acético 0,1 Molar.

#### 4.7 Reagentes adicionais

O reagente Sulfato de Sódio P.A. ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) foi adicionado ao adsorbato (solução de corante) visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento. Utilizou-se também, para a mesma finalidade, Cloreto de Sódio P.A. ( $\text{NaCl}$ ). A adição destes sais teve a finalidade de avaliar a influência destes compostos



químicos no fenômeno de adsorção. Estes sais foram utilizados sem tratamento prévio. Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 molar e Ácido Acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,1 molar foram adicionados à solução aquosa para ajustes de pH.

## 4.8 Procedimento Experimental

### 4.8.1 Obtenção das cinéticas de adsorção para o adsorvente

Inicialmente, fez-se necessária a construção de curvas de calibração seguindo a lei de Lambert-Beer, ou seja, um gráfico da concentração conhecida da solução corante versus a sua absorvância medida em espectrofotômetro para os corantes RR141 e RR2 na presença ou ausência de Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio à solução. Por meio da curva de calibração, pode-se avaliar a quantidade restante de corante não adsorvido (solução remanescente). Os ensaios espectrofotométricos foram realizados no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), determinado com espectrofotômetro UV-Vis (Modelo Cary 50, marca Varian).

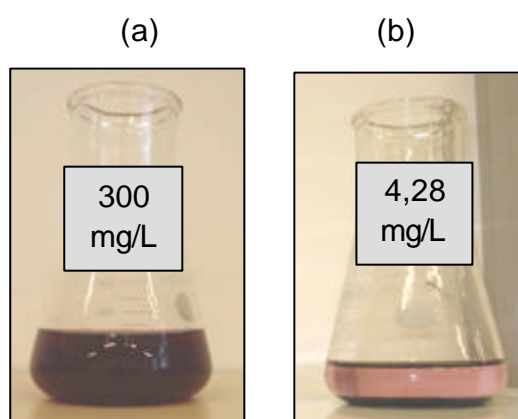
As cinéticas são importantes para determinação do tempo no qual as amostras atingirão o equilíbrio de adsorção.

Para a construção das cinéticas, adicionou-se 1g de adsorvente à 100ml de solução de adsorbato (concentração inicial de 300mg/L) em “erlenmeyers” de 250 ml. O pH destas amostras foi ajustado para 4,0 com Ácido Acético 0,1M e estas foram agitadas em “shaker” (Modelo TE 420, marca Tecnal). Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise, até que o equilíbrio fosse atingido. e a concentração da solução remanescente foi determinada através das técnicas espectrofotométricas citadas anteriormente.

O procedimento foi realizado para diferentes corantes reativos (mono e bifuncional), para diferentes parâmetros como presença ou não de sal à solução e variação da temperatura nos ensaios adsortivos.

A condutividade das soluções salinas foi medida utilizando-se um condutivímetro (Modelo AT 250, Marca Alfakit) para diferentes concentrações de sal adicionados às soluções (1%, 5% e 10% em massa) para ambos os corantes utilizados (RR2 e RR141).

A Figura 11 exemplifica o ensaio cinético realizado para o adsorbato RR141 na presença de Cloreto de Sódio 10% à solução antes e após a adsorção.



**Figura 11:** Ensaio cinético para o corante RR141 na presença de 10% de Cloreto de Sódio. (a) tempo inicial e (b) após equilíbrio.

#### 4.8.2 Construção de isotermas de adsorção em batelada para os corantes reativos

Com o objetivo de conhecer a eficiência do adsorvente, foram determinadas as isotermas de adsorção. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, é possível construir as isotermas de adsorção ( $C_e$  - quantidade de soluto adsorvido na fase fluida (mg/L) versus  $q_e$  - quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)) para diferentes condições de operação.

As isotermas de adsorção foram determinadas através dos ensaios em batelada onde 100 ml de adsorbato contendo concentrações pré-determinadas de corante (de 100 a 2000 mg/L) foram transferidas volumetricamente para “erlenmeyers” de 250 ml contendo massas constantes de adsorvente (1g de adsorvente ativado termicamente e quimicamente). Estas soluções foram ajustadas para pH 4,0 com Ácido Acético 0,1M, as quais permaneceram em agitação em “shaker” (Modelo TE 420, marca Tecnal) por um intervalo de tempo pré-estabelecido pelos ensaios cinéticos. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas e quantificadas mediante a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-Vis (Modelo Cary 50, marca Varian). Os dados experimentais da variação de  $q_e$  (mg/g) em função de  $C_e$  (mg/L) foram ajustados pelos modelos de Langmuir (equação 1) , Freundlich (equação 4) e Radke & Prausnitz (equação 5).

#### 4.8.3 Realização de ensaios de dessorção e ensaios de ciclos de reuso

Mediante a realização dos ensaios de dessorção em batelada, foi possível obter a quantidade máxima de corante dessorvido, para as melhores condições de adsorção, para ambos os corantes reativos utilizados como adsorbato neste trabalho. Foi possível também, estabelecer o tempo de equilíbrio de dessorção.

Para realização dos ensaios de dessorção, o adsorvente foi primeiramente saturado com corante reativo em uma solução aquosa concentrada de 300 mg/L de corante. Após estar saturado (equilíbrio de adsorção atingido), o adsorvente foi filtrado, lavado com água destilada e conduzido à estufa para secar a 105°C até peso constante. Dessa forma, o ensaio de dessorção foi realizado misturando 1g do adsorvente saturado seco com 100ml de água destilada em pH básico (pH =12).

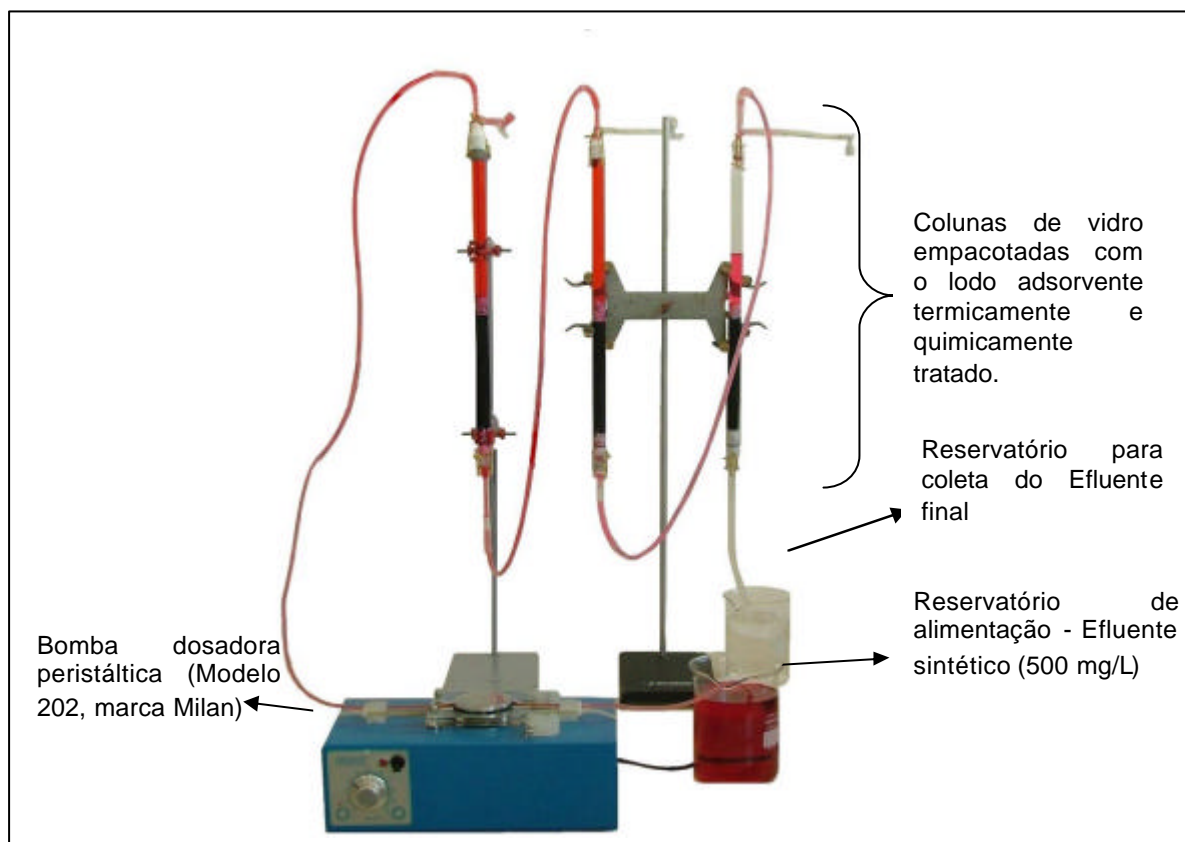
Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise da concentração de corante dessorvido presente na fase fluida a qual foi obtida mediante

leitura da absorvância em espectrofotômetro UV-Vis (Modelo Cary 50, marca Varian). O comprimento de onda máximo para a leitura de absorvância dos corantes RR2 e RR141 foi obtido por meio de varredura (leitura de absorvância no pico máximo). Com base nos dados obtidos, foi possível construir uma curva cinética, concentração versus tempo, para análise do fenômeno de dessorção.

Após cada ensaio de dessorção, coletou-se uma pequena amostra da solução remanescente, obtendo-se a concentração final de corante presente na fase fluida mediante medidas espectrofotométricas já citadas. Dando continuidade ao ensaio, filtrou-se o adsorvente e o mesmo foi lavado com água destilada até pH neutro. Este adsorvente foi então seco em estufa (Modelo 400-3, Marca Ética) a 105°C até peso constante e utilizado para um novo ensaio de adsorção definido pelos ensaios cinéticos (item 4.8.1) do Capítulo 4. Estas etapas de dessorção e adsorção foram repetidas quatro vezes para ambos os corantes nas melhores condições de adsorção, ou seja, as condições onde altos valores de  $q_m$  (mg/g) foram obtidos ajustando-se os dados pela Isoterma de Langmuir.

#### 4.8.4 Ensaios em contínuo (colunas de adsorção)

A Figura 12 apresenta as colunas de vidro com diâmetro de 1,43cm e altura de 38cm montadas em série, bem como vidrarias utilizadas como reservatórios de alimentação e coleta do efluente e a bomba peristáltica utilizada como equipamento auxiliar para a realização dos ensaios de adsorção em contínuo.



**Figura 12:** Colunas de adsorção e equipamento auxiliar.

A concentração de corante inicial da solução adsorbato utilizada nos ensaios em contínuo foi de 500 mg/L, e esta foi acidificada com Ácido Acético 0,1M (pH 4,0). Quando necessário, a esta solução, foram adicionados 10% Cloreto de Sódio (NaCl) (% em massa).

Foram obtidas curvas de ruptura para os corantes RR2 e RR141, variando-se a altura do leito, ou seja, empacotamento das colunas com 15, 30 e 45 cm de adsorvente e variando-se a vazão de alimentação do adsorbato na coluna em 8, 12 e 16 ml/min. A porosidade do leito manteve-se constante durante todo o procedimento experimental.

O adsorvente utilizado no empacotamento das colunas foi obtido conforme descrito no item 4.4 apresentado no Capítulo 4.

Para obtenção das curvas de ruptura ( $C/C_0$  versus tempo), alíquotas foram coletadas em pequenos tubos de ensaio em diferentes intervalos de tempo. A concentração de corante remanescente retirada da saída da coluna foi obtida mediante leitura da absorvância feita no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de absorção máximo (Modelo Cary 50, marca Varian).

O objetivo da operação da coluna de adsorção é reduzir a concentração do adsorbato (corantes), para que não exceda um valor pré-definido. O tempo de ruptura ideal (tempo para obtenção da concentração limite) seria o tempo necessário de operação das colunas para obter um efluente na saída da mesma com cor verdadeira de até (75 mg Pt/L) conforme índices preconizados pela Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2005), a qual estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Porém, neste trabalho, surge o interesse de fazer o maior uso do potencial de adsorção do adsorvente antes de substituir a coluna. Considerando este contexto, obteve-se o tempo necessário para reduzir a concentração inicial do adsorbato a 50%. Este tempo de quebra ou de “breakthrough” (de saturação do leito) é importante para obtenção de parâmetros de capacidade adsortiva ( $N_0$ ), altura de leito crítica ( $D_0$ ) e constante da taxa ( $K$ ) os quais serão úteis para obtenção do tempo de serviço de uma coluna quando feito o “scale-up” dos dados laboratoriais. Estes parâmetros permitirão o escalonamento dos dados obtidos a nível laboratorial para um sistema em planta piloto ou industrial por meio da utilização da equação 16 apresentada no Capítulo 3.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos do estudo da remoção de corantes reativos mono e bifuncionais presentes em efluentes têxteis utilizando um adsorvente alternativo obtido a partir do lodo de estações de tratamento de efluentes têxteis. Para remoção dos corantes RR2 e RR141 foi verificada a influência de parâmetros como: diferença de classe química de ambos os corantes, diferença de temperatura e adição de diferentes sais como o Sulfato de Sódio e Cloreto de Sódio às soluções. Dessa forma, pôde-se determinar as condições adequadas para obtenção de maior eficiência do processo de remoção destes corantes.

As condições mais adequadas de remoção obtidas para ambos os corantes foram empregadas para avaliar a eficiência do processo de remoção em colunas de adsorção em leito fixo, visando principalmente identificar diferenças entre os corantes e estabelecendo o tempo de operação real de possíveis sistemas em contínuo, empregando colunas de adsorção para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

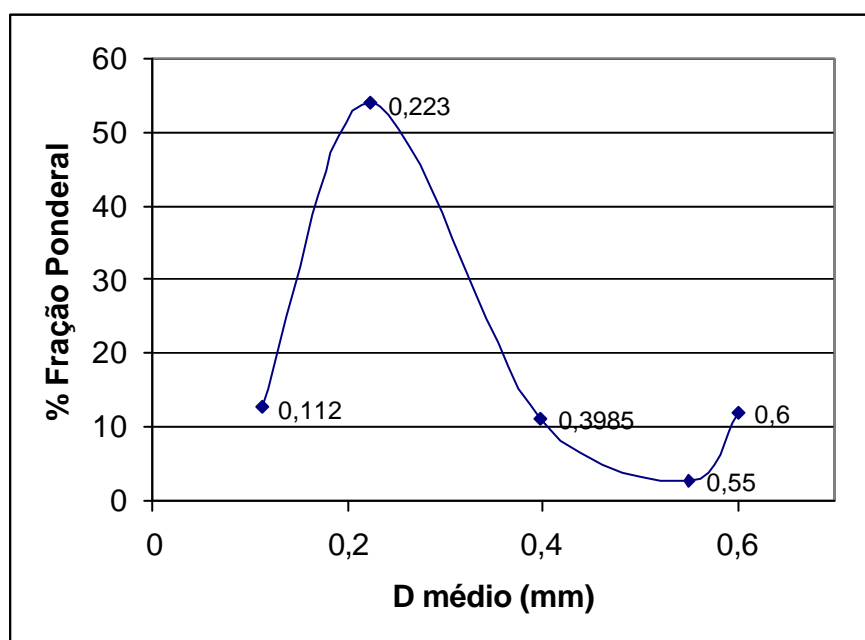
### 5.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi conduzida conforme descrita no item 4.2 do Capítulo 4. Na Tabela 6 são apresentados os resultados da análise granulométrica realizada.

**Tabela 6:** Resultados da análise granulométrica realizada para amostra de lodo “in-natura”.

Peneiras	Abertura (Di) (mm)	Tyler	Intervalo de diâmetro (Tyler)	Xi (g)	Fração Ponderal (%)	Fração Acumulada (%)	Diâmetro médio (mm)
1	0,6	28	-28+32	80,9	11,97	11,97	0,6
2	0,5	32	-32+48	17,01	2,52	14,49	0,55
3	0,297	48	-48+100	74,98	11,10	25,58	0,3985
4	0,149	100	-100+200	365,3	54,06	79,64	0,223
5	0,075	200	-200	84,59	12,52	92,16	0,112
<b>Fundo</b>	-	-	-	52,99	7,84	100,00	menor que 0,10
Total				<b>675,8</b>	<b>100,00</b>	-	-

A Figura 13 apresenta a fração ponderal (%) retida sobre cada peneira versus o diâmetro médio das partículas da amostra de lodo “in-natura” peneirada. O pico máximo apresenta o diâmetro médio da maior quantidade (em peso) de lodo retida sobre a peneira Tyler 100. Então, o material de partida foi lodo com diâmetro médio de 0,223mm, sendo esta, a maior quantidade presente no lote.



**Figura 13:** Fração ponderal (%) retida sobre cada peneira versus o diâmetro médio das partículas da amostra de lodo “in-natura”.



## 5.2 Caracterização físico-química do lodo “in-natura” e do adsorvente

### 5.2.1 Teor de umidade, sólidos voláteis e sólidos fixos.

O lodo “in-natura” possui um teor de umidade de aproximadamente 10% em base seca e sólidos totais de 71,13%. Quando ativado a 200°C a composição dos sólidos fixos é de 52,55% e para sólidos voláteis são de 47,44%. Para a temperatura de 500°C, os sólidos fixos são de 81,38% e voláteis de 18,62%.

### 5.2.2 Área Superficial e Volume de Microporos

A Tabela 7 apresenta os valores da área superficial, volume e tamanho do poro do adsorvente (lodo tratado termicamente e quimicamente) obtidos mediante análise descrita no item 4.4 do Capítulo 4.

**Tabela 7:** valores da área superficial, volume e tamanho do poro do adsorvente.

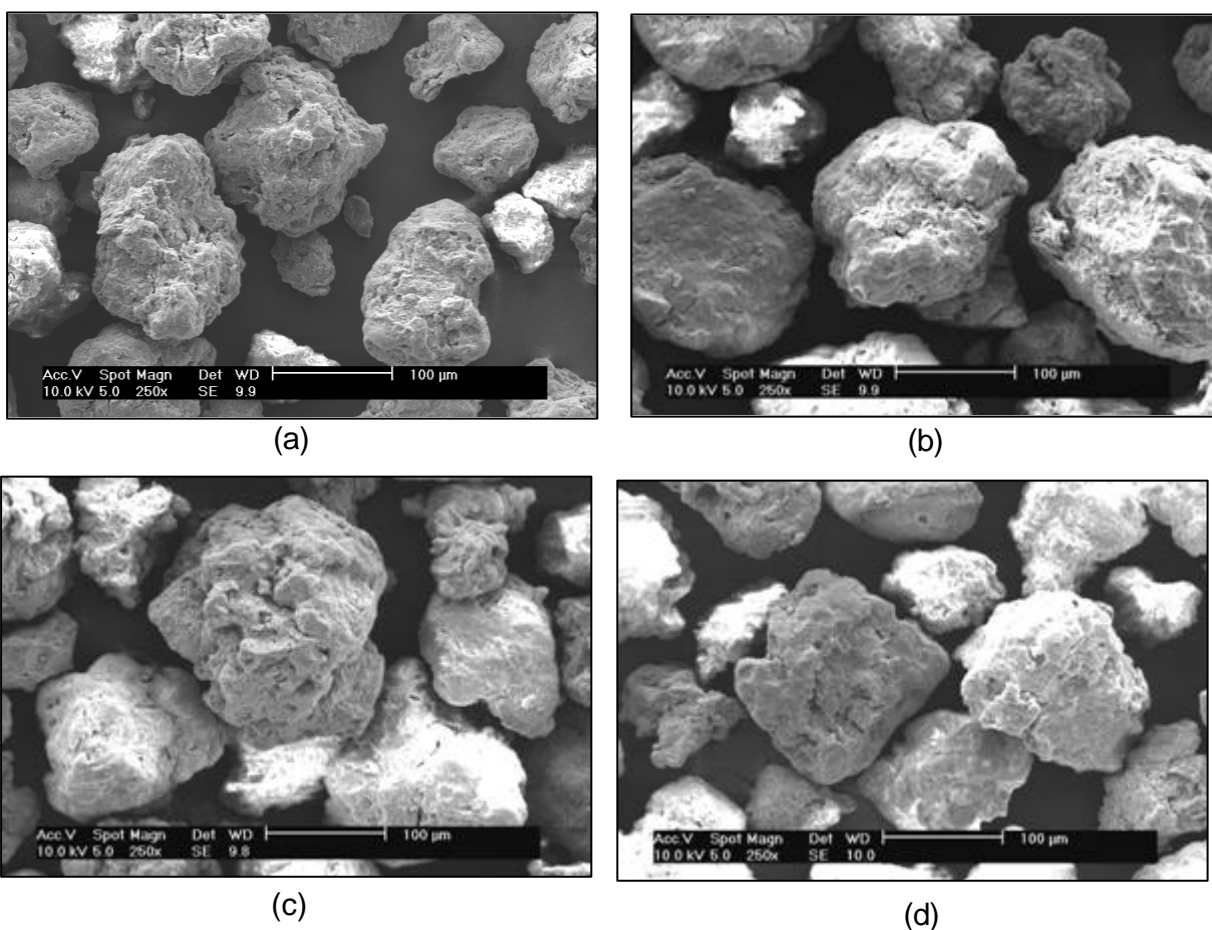
Adsorvente	Lodo ativado termicamente e quimicamente
<b>Área Superficial (B.E.T*) (m<sup>2</sup>/g)</b>	137,61
<b>Volume total dos poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	2,76 x 10 <sup>-1</sup>
<b>Volume dos microporos (cm<sup>3</sup>/g)</b>	5,38x10 <sup>-2</sup>
<b>Diâmetro dos poros (Å)</b>	8,032

\*BET : Brunauer-Emmett-Teller (BRUNAUER, EMMETT, TELLER; 1938).

### 5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

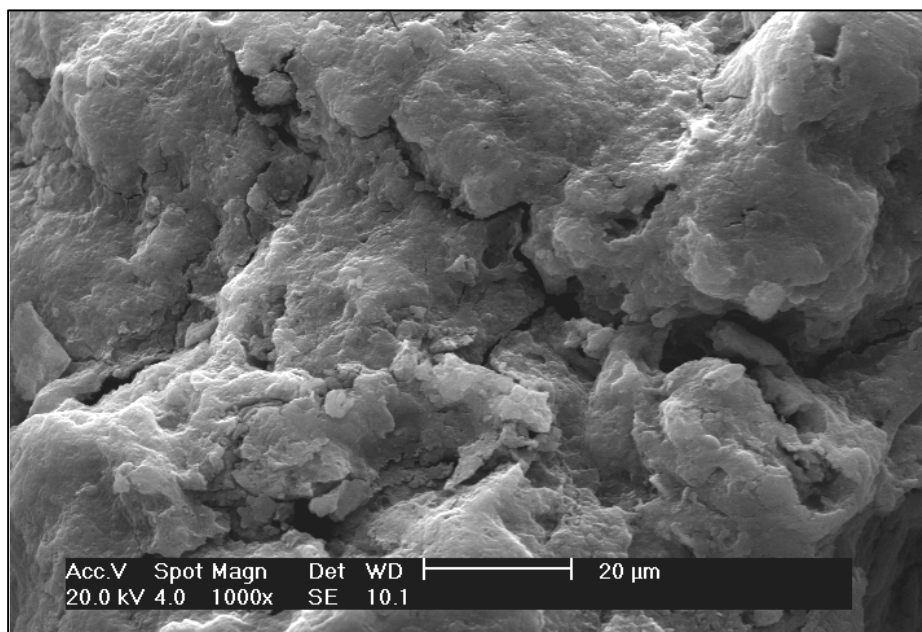
As análises de imagem e composição química do adsorvente foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram analisadas amostras de lodo “in-natura”, lodo ativado termicamente e quimicamente (adsorvente), após adsorção do

corante RR141 quando adicionados 5% (m:m) de Cloreto de Sódio à solução a 25°C e após a adsorção do corante RR2 a 25°C. As imagens de superfície ampliadas 250X para as amostras citadas anteriormente podem ser visualizadas na Figura 14.



**Figura 14:** Microscopias de superfície para as amostras de lodo (a) in-natura, (b) lodo ativado termicamente e quimicamente (adsorvente), (c) adsorvente após adsorção do corante RR141 na presença de 5% de Cloreto de Sódio à solução e (d) adsorvente após adsorção do corante RR2.

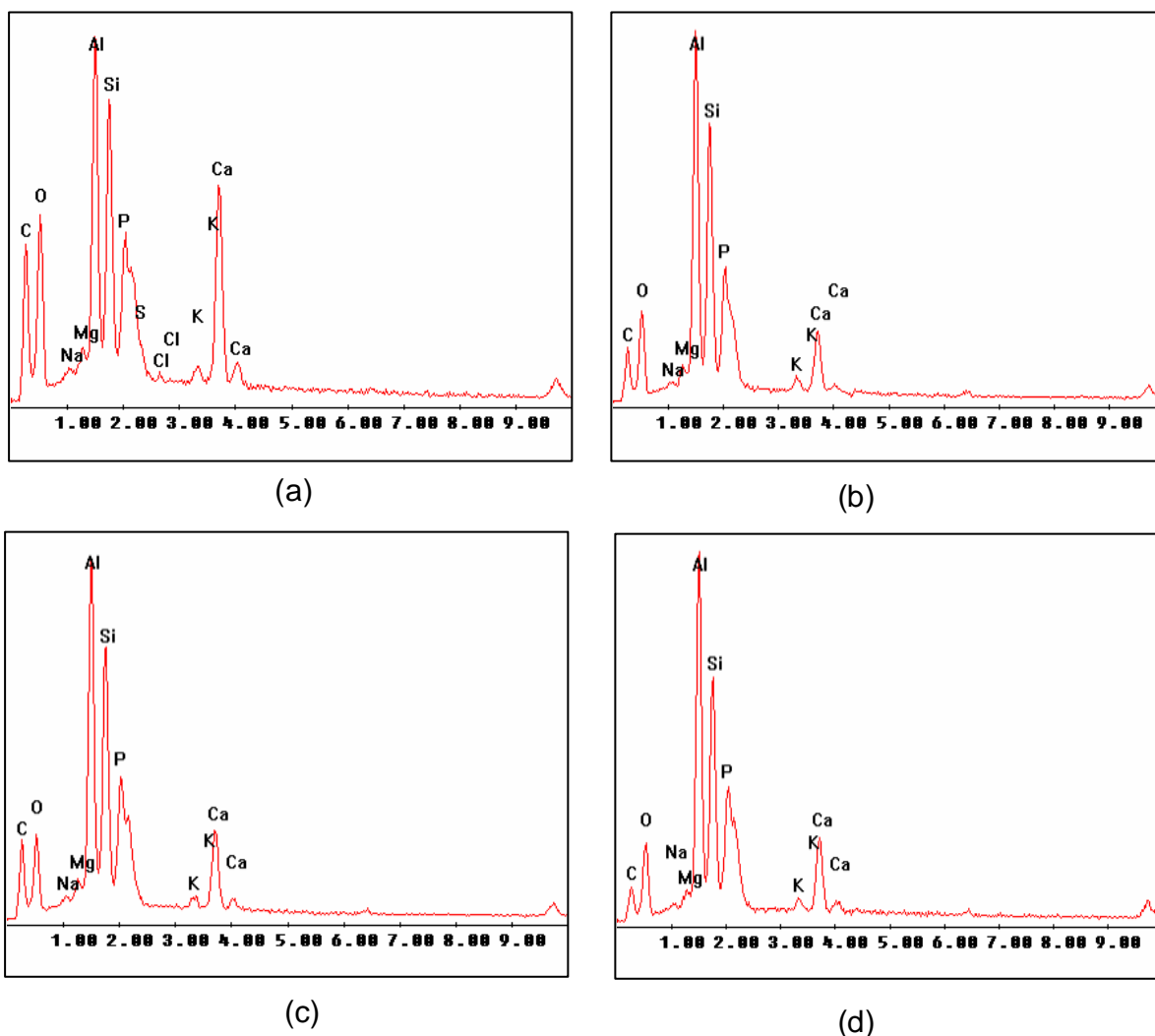
Conforme imagens apresentadas na Figura 14, visualmente não há diferenças entre as amostras. Porém, fica claro em todas as imagens que se trata de um sólido poroso. A Figura 14 apresenta uma imagem de superfície ampliada 1000x para melhor visualização da superfície do adsorvente.



**Figura 15:** Microscopia de superfície do adsorvente ativado termicamente e quimicamente.

O adsorvente em estudo apresenta uma superfície irregular com presença de sítios ativos e de uma grande quantidade de fendas e cavidades, favorecendo assim a adsorção. A estrutura do adsorvente em estudo (Figura 15) pode ser comparada à estrutura do carvão ativado já comercializado (Fitrasorb 200) (Figura 5).

A Figura 16 apresenta a análise qualitativa a qual identificou elementos químicos presentes nas amostras de adsorventes analisadas anteriormente.



**Figura 16:** Análise qualitativa das amostras de adsorvente (a) lodo “in-natura”, (b) adsorvente ativado termicamente e quimicamente, (c) adsorvente após adsorção do corante RR141 na presença de 5% de Cloreto de Sódio à solução e (d) adsorvente após adsorção do corante RR2.

Em todas as amostras analisadas identifica-se a presença de elementos como Carbono, Oxigênio, Sódio, Manganês, Alumínio, Sílica, Fósforo, Potássio e Cálcio, elementos estes presentes em produtos utilizados como auxiliares nos processos de

beneficiamento têxtil e no tratamento de efluentes de indústrias do mesmo segmento. O lodo “in-natura” apresentou, além destes elementos, Enxofre e Cloro os quais, provavelmente após a ativação térmica e química, foram volatilizados. Os resultados da quantificação destes elementos das amostras analisadas são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Quantificação dos elementos das amostras analisadas.

Elementos	Amostras	a	b	c	d
	% de peso				
Carbono		28,59	21,38	21,64	16,73
Oxigênio		27,98	21,61	21,76	22,51
Sódio		0,4	0,72	0,84	0,09
Manganês		1,09	1,6	1,15	0,95
Alumínio		11,62	19,06	19,35	21,43
Sílica		10,41	17,88	17,21	17,79
Fósforo		6,51	10,8	10,49	11,04
Enxofre		1,82	-	-	-
Cloro		0,25	-	-	-
Potássio		0,92	1,22	0,93	1,38
Cálcio		10,41	5,73	6,62	8,08
Total		100	100	100	100

Houve uma pequena diferença em peso (%) entre as amostras b, c e d para o elemento oxigênio indicando um aumento deste elemento após os ensaios de adsorção (amostras c e d). Isto se deve ao corante adsorvido os quais possuem o componente sulfato presente no grupo reativo. De um modo geral, não houve diferença marcante entre as amostras b, c e d para os elementos Carbono, Manganês, Alumínio, Sílica, Fósforo, Potássio e Cálcio. A quantidade de Sódio aumentou para a amostra (c) devido à presença de Cloreto de Sódio no ensaio adsorativo. A amostra de lodo “in-natura” (a) possui maior quantidade em peso (%) de Carbono, Oxigênio e Cálcio e quantidades menores de Alumínio, Sílica e Potássio.

#### 5.2.4 Análise de metais

A análise de metais seguiu a metodologia apresentada no item 4.3.4 do Capítulo 4. A composição em peso (%) de Chumbo encontrada no adsorvente foi de 10,34 mg/kg, 0,22 mg/kg de Cádmio e 0,015 mg/kg de Mercúrio. O adsorvente apresenta elementos potencialmente tóxicos como o chumbo, cádmio e mercúrio, porém em baixas concentrações, portanto sua deposição em aterros industriais não incorre em maiores danos ao meio ambiente conforme limites estabelecidos pelo CETESB, 1999. Estes limites são de 840 mg/kg para o Chumbo, 85 mg/kg para o Cádmio e de 57 mg/kg para o Mercúrio.

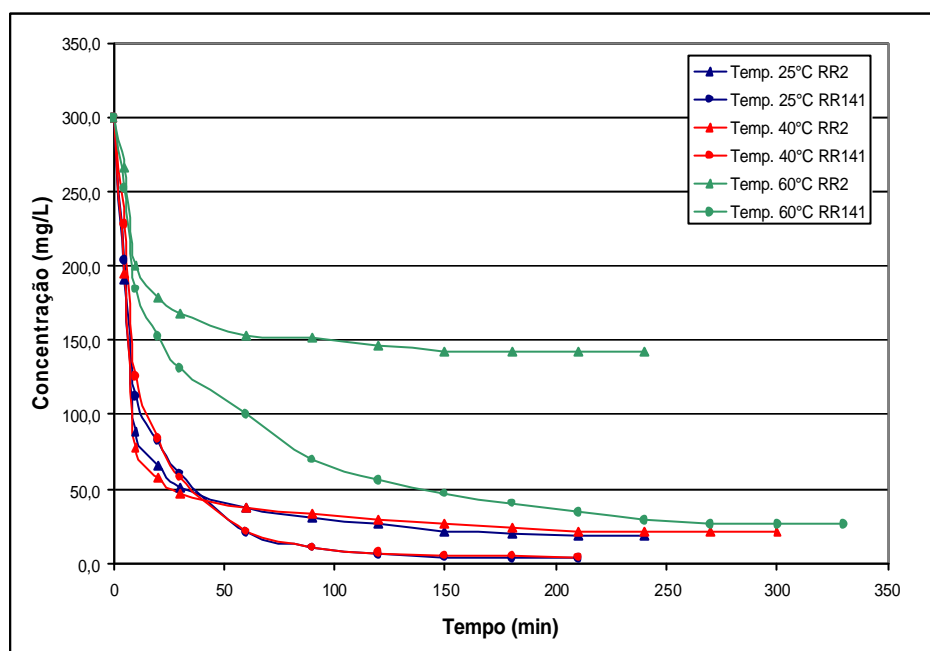
### 5.3 Ensaios Adsorptivos

#### 5.3.1 Ensaios cinéticos

A Figura 17 apresenta as cinéticas comparativas para o corante RR2 e RR141 conduzidas em diferentes temperaturas. Todos os ensaios cinéticos foram conduzidos com uma solução de corante com concentração inicial de 300 mg/L conforme descrito no item 4.8.1 do Capítulo 4.

Para o corante RR2 observa-se que, com o aumento da temperatura, há uma redução significativa da capacidade de adsorção do adsorvente. Já para o corante RR141 a diferença quanto à capacidade de adsorção é significativa quando o sistema é conduzido em temperaturas acima de 40°C. A concentração de corante remanescente na solução no equilíbrio para o corante RR2 na temperatura de 60°C foi de 142,86 mg/L enquanto que para a temperatura de 25°C esta foi de apenas 18,69 mg/L, ou seja, houve uma redução na capacidade adsorptiva do adsorvente de 86,9% com relação à temperatura de 25°C quando comparado ao sistema a 60°C. Isto é um forte indicativo que o sistema adsorptivo é exotérmico não necessitando de altas temperaturas para que

haja a adsorção do corante pelo adsorvente. Já, para os ensaios cinéticos realizados com o corante RR141, observa-se também que, com o aumento da temperatura há uma diminuição da capacidade adsortiva do lodo, sendo uma redução de 85,72% com relação à temperatura de 25°C quando comparado à temperatura de 60°C e, quando o sistema opera em 40°C, não se constata diferença significativa quando comparado a 25°C, concluindo que para o corante RR141 o aumento de temperatura tem maior influencia na capacidade adsortiva do lodo em temperaturas maiores que 40°C.

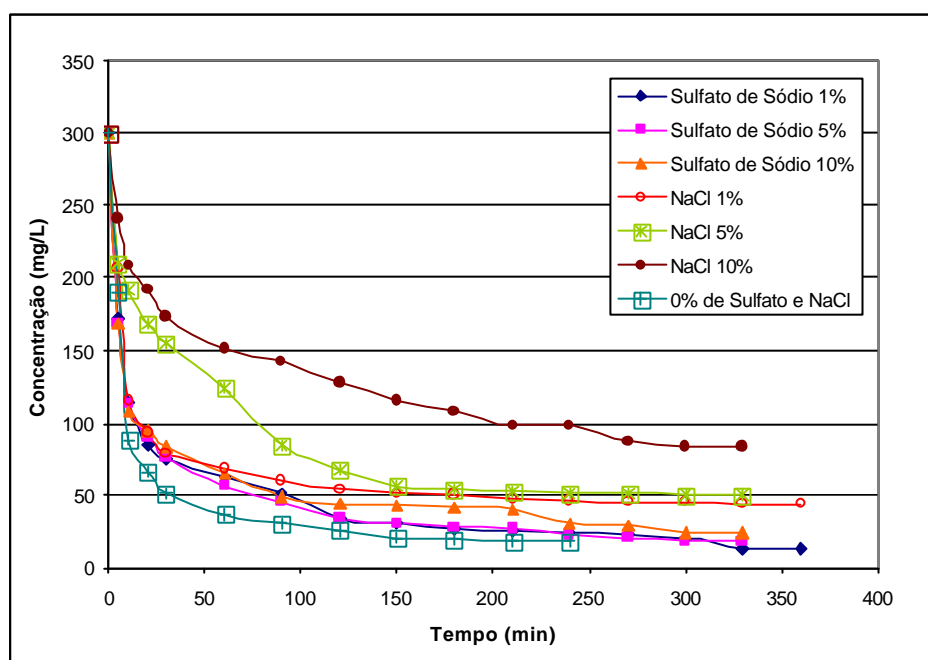


**Figura 17:** Cinéticas comparativas para o corante RR2 e RR141 conduzidas em diferentes temperaturas.

Comparando ambos os corantes a 25°C percebe-se uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do corante RR141. A concentração de corante remanescente no equilíbrio para o corante RR2 a esta temperatura foi de 18,69 mg/L e para o corante RR141 foi de somente 3,76 mg/L. Este resultado indica que os corantes com maior quantidade de cargas têm maior tendência em serem adsorvidos pelo lodo devido à atração elétrica dos corantes pelos sítios de cargas positivas da superfície do

adsorvente. As estruturas do RR141 e do RR2 possuem 8 e 2 grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3^-$ ) respectivamente. Então o RR141, com uma maior quantidade de cargas negativas, tem maior força para ser atraído pelas cargas positivas da superfície do adsorvente e então tem uma maior capacidade de troca do que o corante RR2. O tempo de equilíbrio para estes ensaios cinéticos não ultrapassou 5,5h (330 min) sendo de somente 3,7 h (220 min) para o corante RR141 nas temperaturas de 25 e 40°C.

A Figura 18 apresenta as cinéticas comparativas para o corante RR2, na presença ou ausência de Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio à solução.



**Figura 18:** Cinéticas comparativas para o corante RR2 na presença ou ausência de Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio à solução.

Na Figura 18 é possível observar que quando adicionado Cloreto de Sódio (NaCl) ao adsorbato RR2 em diferentes concentrações (1%, 5% e 10% m:m), verifica-se uma inibição da capacidade adsorptiva do adsorvente. Isto se agrava à medida que se aumenta a concentração de NaCl. Quando se adiciona 10% de NaCl à solução, a capacidade adsorptiva é reduzida em aproximadamente 77,64% com relação à concentração de equilíbrio obtida quando não se adiciona nenhuma espécie de sal à



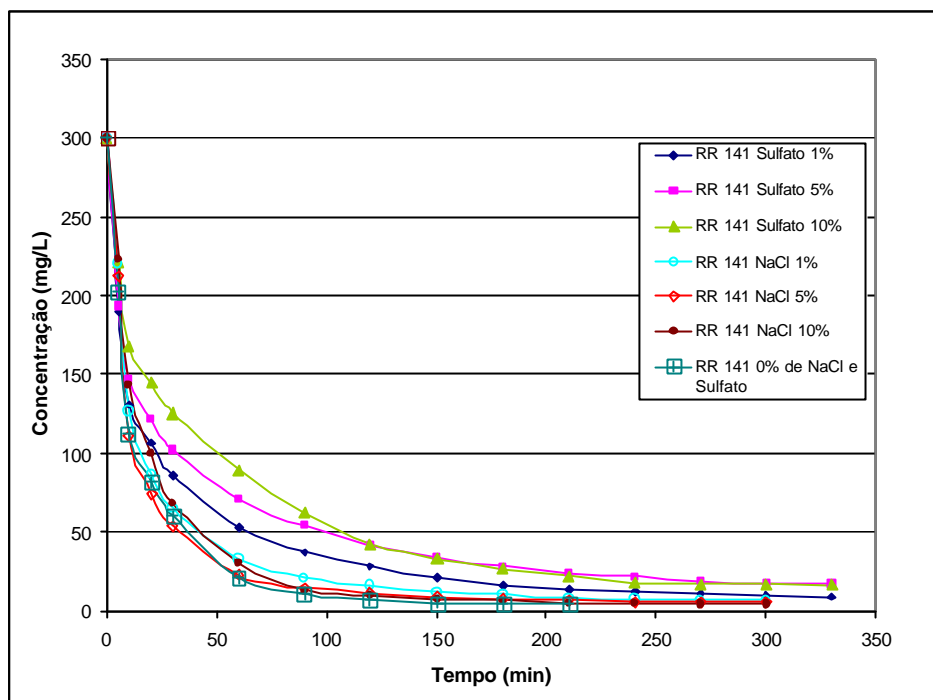
solução. Isto acontece pelo fato do grande aumento no número de eletrólitos de carga positiva, sendo repelidos quando em contato com as cargas positivas da superfície do adsorvente, impedindo assim, que os íons negativos do corante se aproximem da superfície do mesmo. Este comportamento poderia ser justificado pelo aparecimento de uma dupla camada elétrica, a qual é formada quando duas fases quimicamente diferentes são colocadas em contato surgindo assim, uma diferença de potencial elétrico na interface. Esta diferença de potencial é acompanhada por uma separação de cargas, uma vez que a superfície carregada positiva ou negativamente atrai íons de carga oposta e repele íons de mesma carga. A separação de cargas provoca uma distribuição de íons próximos à superfície e origina a chamada dupla camada elétrica, comportamento este já relatado pelos pesquisadores Órfão *et al.* (2006), Al-Degs *et al.* (2000), Wang *et al.* (2005), Faria *et al.* (2004) e Netpradit *et al.* (2003).

O carregamento da superfície do adsorvente positivamente não afirma diretamente os efeitos/causas do comportamento da superfície do adsorvente. A medida do potencial Zeta revela a carga superficial do adsorvente em determinado valor de pH, permitindo assim estimar se nessas condições a adsorção de cátions ou ânions é favorecida. Quando o pH empregado no processo de adsorção for igual ao  $pH_{zpc}$  (ponto de carga zero) a superfície do material adsorvente é neutra. Valores de pH superiores ao  $pH_{zpc}$  sugerem que a superfície está carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida. Para valores de pH inferiores ao  $pH_{zpc}$  a superfície se apresenta carregada positivamente e neste caso a adsorção de ânions é favorecida como já discutido por Al-Degs *et al.* (2000).

A adição de Sulfato de Sódio confere à solução uma alta concentração de íons sulfato que neutralizam os cátions da superfície do adsorvente. Isso faz com que os ânions do corante se aproximem mais intensamente da superfície do adsorvente possibilitando um menor efeito inibidor da adsorção comparativamente ao íon cloreto. Observa-se a grande influência do ânion no processo de inibição da capacidade de adsorção, no caso em estudo o  $[Cl^-]$  e o  $[SO_4^{2-}]$ , sendo muito maior este efeito no caso do primeiro.

Para o corante RR 141, a adição de íons sulfato à solução desfavoreceu acentuadamente a adsorção, pois este corante possui um maior número ânions interagindo com os íons positivos do sódio e impedindo uma aproximação do corante aniônico até a superfície do adsorvente. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 19, a qual apresenta as cinéticas comparativas para o corante RR141 na presença ou ausência de Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio à solução. A adição do Cloreto de Sódio (10%) favoreceu a adsorção no caso do corante RR141, sendo este mais aniônico que o RR2, os cátions do sal podem se ligar com o adsorbato negativo, reduzindo a repulsão iônica, aumentando assim a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície.

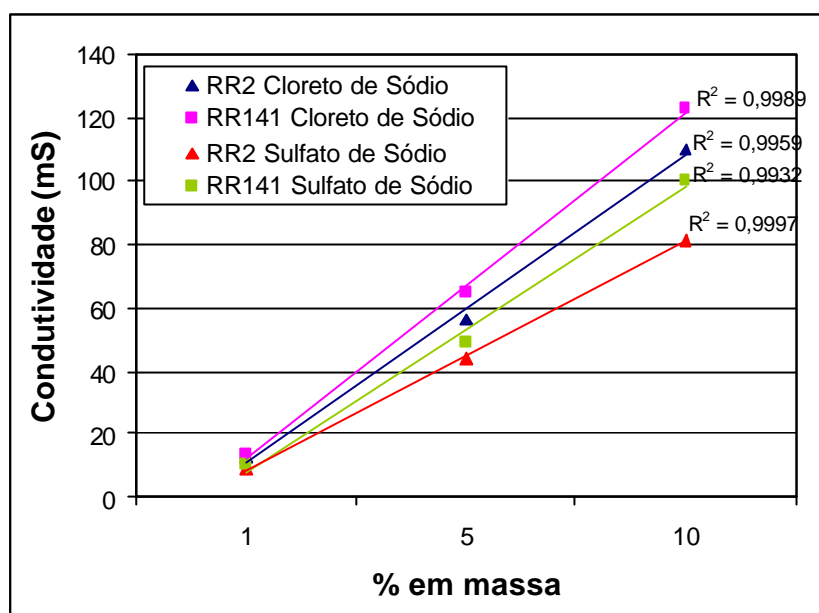
O carregamento da superfície do adsorvente positivamente não afirma diretamente os efeitos/causas do comportamento da superfície do adsorvente. A medida do potencial Zeta revela a carga superficial do adsorvente em determinado valor de pH, permitindo assim estimar se nessas condições a adsorção de cátions ou ânions é favorecida. Quando o pH empregado no processo de adsorção for igual ao  $pH_{zpc}$  (ponto de carga zero) a superfície do material adsorvente é neutra. Valores de pH superiores ao  $pH_{zpc}$  sugerem que a superfície está carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida. Para valores de pH inferiores ao  $pH_{zpc}$  a superfície se apresenta carregada positivamente e neste caso a adsorção de ânions é favorecida como já discutido por Al-Degs *et al.* (2000).



**Figura 19:** Cinéticas comparativas para o corante RR141 na presença ou ausência de Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio à solução.

O tempo de equilíbrio para os ensaios cinéticos apresentados nas Figuras 18 e 19 não ultrapassou 5,5h (330 min) sendo de 5 h (300 min) para o corante RR141 na presença de 10% (% massa) de Cloreto de Sódio e de 4 h (240 min) para o corante RR2 na ausência completa de sal.

A Figura 20 apresenta o gráfico da condutividade das soluções salinas para diferentes concentrações de sais adicionados às soluções (1%, 5% e 10% em massa) para os corantes RR2 e RR141.



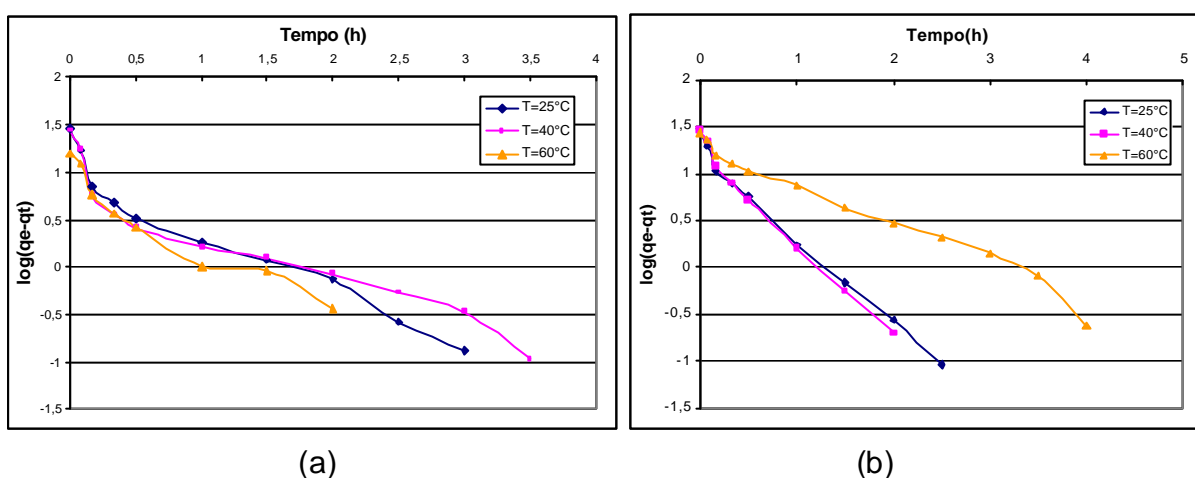
**Figura 20:** Gráfico da condutividade versus concentração de sais adicionados à solução (1%, 5% e 10% em massa) para os corantes RR2 e RR141.

Por meio da Figura 20 é possível observar a tendência linear da condutividade com o aumento da concentração para ambos os corantes e sais adicionados à solução, ou seja, é possível concluir que há um aumento da condutividade com o aumento da concentração de sais. Os coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) para todas as amostras analisadas é superior a 0,9932 indicando o ajuste dos dados para uma tendência linear. A solução preparada para o adsorbato RR141 na presença de Cloreto de Sódio apresenta maior condutividade perante as demais soluções. Há uma menor quantidade de íons condutores presentes nos adsorbatos RR2 e RR141 na presença de 1, 5 e 10% de Sulfato de Sódio à solução. Os valores de condutividade para soluções contendo 10% em massa de Sulfato de Sódio são de 81,6 mS para o RR2 e de 100,4 mS para o corante RR141 e, quando se adiciona 10% em massa de Cloreto de sódio às soluções, a condutividade é de 109,8 mS para o corante RR2 e de 122,9 mS para o corante RR141.

## 5.3.2 Estudo cinético

### 5.3.2.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

A Figura 21 apresenta as cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para os corantes reativos RR2 e RR141 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.



**Figura 21:** Cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para os corantes reativos RR2 (a) e RR141 (b) em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.

Como se pode observar na Figura 21, as cinéticas de Pseudo-Primeira ordem não possuem uma formato linear esperado resultando em baixos coeficientes de correlação linear para o corante RR2 como apresentado na Tabela 9 a qual fornece os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-Primeira ordem para os ensaios realizados com o corante reativo RR2 em diferentes temperaturas e diferentes concentrações de sais bem como a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente. O mesmo comportamento foi verificado quando se adicionou Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio aos ensaios cinéticos para ambos os corantes estudados. Já para os ensaios cinéticos realizados com o corante reativo RR 141 em pH 4,0 nas temperaturas de 25 e 40°C, os coeficientes de correlação linear foram próximos de 0,99 conforme dados apresentados

na Tabela 10 a qual fornece os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-Primeira ordem para os ensaios realizados com o corante reativo RR141 em diferentes temperaturas e diferentes concentrações de sais bem como a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente.

**Tabela 9:** Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para o corante reativo RR 2 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.

	$q_e$ experimental (mg/g)	$k_1$ (L.h)	$q_1$ (mg/g)	$R^2$
T (°C)				
25	28,1307	1,5432	12,220	0,9366
40	27,8005	1,2438	9,6427	0,8900
60	15,7136	1,7155	9,1896	0,9046
Concentração de Cloreto de Sódio (%)				
0	28,1307	1,5432	12,220	0,9366
1	25,5388	1,0156	9,9150	0,9426
5	24,9476	1,2365	19,2752	0,9878
10	21,6392	0,6188	14,9039	0,9666
Concentração de Sulfato de Sódio (%)				
0	28,1307	1,5432	12,220	0,9366
1	28,6317	0,5299	11,1455	0,8853
5	28,1765	0,7297	11,9124	0,9366
10	27,5760	0,5983	11,0433	0,8862

**Tabela 10:** Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o corante reativo RR 141 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.

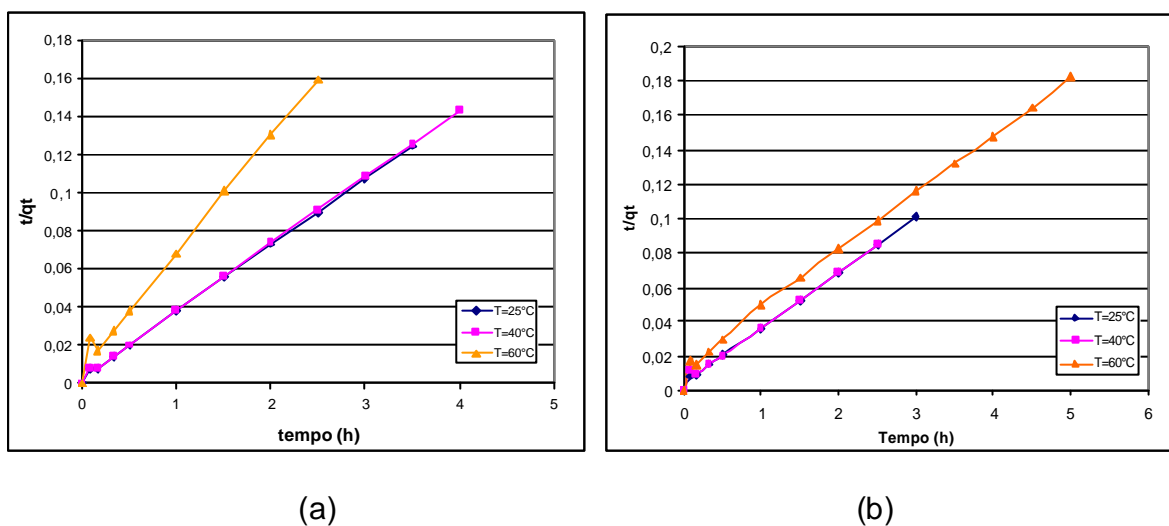
	$q_e$ experimental (mg/g)	$K_1$ (L.h)	$q_1$ (mg/g)	$R^2$
T (°C)				
25	29,6244	2,1900	19,5074	0,9878
40	29,4441	2,4270	21,8223	0,9857
60	27,3670	1,4067	6,4313	0,8083
Concentração de Cloreto de Sódio (%)				
0	29,6244	2,1900	19,5074	0,9878
1	29,3708	1,2733	15,0003	0,9650
5	29,4298	1,5778	14,4662	0,9592
10	29,5716	1,4921	15,9123	0,9626
Concentração de Sulfato de Sódio (%)				
0	29,6244	2,1900	19,5074	0,9878
1	29,0890	1,1130	17,4703	0,9788
5	28,3067	0,9146	18,7413	0,9691
10	28,3747	1,0978	25,3221	0,9773

Os resultados de  $q_1$  (mg/g) apresentados na Tabela 10 não são representativos à cinética de Pseudo-Primeira ordem, pois estes se afastaram nitidamente dos dados obtidos de  $q_e$  (mg/g) experimental para todos os casos estudados. Portanto, os resultados sugerem que o sistema adsorptivo em estudo não obedece a uma cinética de reação de Pseudo-Primeira ordem. Este modelo não é favorável para descrever o fenômeno de adsorção para ambos os corantes em diferentes temperaturas e quando adicionadas diferentes concentrações de Sulfato de Sódio ou Cloreto de Sódio às soluções.

Visando melhor caracterizar o adsorvente quanto ao processo cinético, realizou-se posteriormente o estudo do modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem.

### 5.3.2.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

A Figura 22 apresenta as cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para os corantes reativos RR2 e RR141 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C. Por meio da Figura 22 é possível observar que, para ambos os corantes, a cinética de Pseudo-Segunda ordem apresentou boa linearidade para as três temperaturas estudadas. Este mesmo comportamento também foi observado para ambos os corantes na presença de Cloreto de Sódio e Sulfato de Sódio às soluções.



**Figura 22:** Cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para os corantes reativos RR2 (a) e RR141 (b) em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.

As Tabelas 11 e 12 apresentam as constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o corante reativo RR 141 e RR2, em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais, respectivamente bem como a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente.



**Tabela 11:** Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o corante reativo RR 141 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.

	q <sub>e</sub> experimental (mg/g)	Constantes do modelo Pseudo-Primeira ordem			Constantes do modelo Pseudo-Segunda ordem			
		k <sub>1</sub> (g/mg h)	q <sub>1</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg h)	q <sub>2</sub> (mg/g)	h <sub>2</sub> (mg/g.h)	R <sup>2</sup>
T (°C)								
25	29,6244	2,1900	19,5074	0,9878	0,302	30,769	274,690	0,9982
40	29,4441	2,4270	21,8223	0,9857	0,240	31,152	232,528	0,9941
60	27,3670	1,4067	6,4313	0,8083	0,111	28,902	92,552	0,9962
Concentração de Cloreto de Sódio(%)								
0	29,6244	2,1900	19,5074	0,9878	0,302	30,769	274,690	0,9982
1	29,3708	1,2733	15,0003	0,9650	0,270	30,215	238,096	0,9988
5	29,4298	1,5778	14,4662	0,9592	0,332	30,211	303,028	0,9991
10	29,5716	1,4921	15,9123	0,9626	0,238	30,581	222,203	0,9990
Concentração de Sulfato de Sódio (%)								
0	29,6244	2,1900	19,5074	0,9878	0,302	30,769	274,690	0,9982
1	29,0890	1,1130	17,4703	0,9788	0,2318	29,6736	204,105	0,9989
5	28,3067	0,9146	18,7413	0,9691	0,1849	29,0698	156,250	0,9987
10	28,3747	1,0978	25,3221	0,9773	0,1283	26,7619	113,644	0,9976

**Tabela 12:** Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o corante reativo RR 2 em pH 4,0 nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.

	q <sub>e</sub> experimental (mg/g)	Constantes do modelo Pseudo-Primeira ordem			Constantes do modelo Pseudo-Segunda ordem			
		k <sub>1</sub> (g/mg h)	q <sub>1</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg h)	q <sub>2</sub> (mg/g)	h <sub>2</sub> (mg/g.h)	R <sup>2</sup>
T (°C)								
25	28,1307	1,5432	12,2200	0,9366	0,4685	28,65	384,55	0,9993
40	27,8005	1,2438	9,6427	0,8900	0,522	28,2486	416,547	0,9994
60	15,7136	1,7155	9,1896	0,9046	0,45081	16,4474	121,95	0,9921
Concentração de Cloreto de Sódio(%)								
0	28,1307	1,5432	12,220	0,9366	0,4685	28,65	384,55	0,9993
1	25,5388	1,0156	9,9150	0,9426	0,4257	25,067	285,712	0,9997
5	24,9476	1,2365	19,2752	0,9878	0,1473	26,3157	102,041	0,9957
10	21,6392	0,6188	14,9039	0,9666	0,1309	22,123	64,066	0,9899
Concentração de Sulfato de Sódio (%)								
0	28,1307	1,5432	12,2200	0,9366	0,4685	28,65	384,55	0,9993
1	28,6317	0,5299	11,1455	0,8853	0,2562	28,8184	212,766	0,9990
5	28,1765	0,7297	11,9124	0,9366	0,3098	28,4091	250,000	0,9993
10	27,5760	0,5983	11,0433	0,8862	0,3137	27,5482	238,068	0,9985

O modelo cinético de Pseudo 2ª ordem é um modelo empírico, ele não apresenta um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores, e se aplicou muito bem aos modelos cinéticos obtidos para os corantes RR2 e RR141 em diferentes temperaturas e concentrações de sais. Isto pode ser confirmado pelos valores dos coeficientes de correlação linear apresentados nas Tabelas 11 e 12 os quais variaram entre 0,9899-0,9997 para ambos os corantes estudados e também devido aos valores de q<sub>e</sub> (mg/g) experimentais se aproximarem dos valores de q<sub>2</sub> (mg/g) calculados.

Comparando os coeficientes de correlação lineares obtidos para o ajuste cinético Pseudo-Primeira ordem conforme apresentados na Tabela 11 e 12 com os resultados obtidos para o modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem também apresentados na Tabela 11 e 12, é possível afirmar que o modelo cinético de Pseudo-

Segunda ordem apresentou melhores resultados de  $R^2$ . Este modelo, portanto, foi o escolhido para representar o processo cinético de adsorção para ambos os corantes estudados, em diferentes temperaturas e para diferentes concentrações de sais adicionados às soluções.

Para os ensaios realizados em diferentes temperaturas para o corante RR141 (Tabela 11), observa-se que a constante  $k_2$  (g/mg.h) diminui à medida que a temperatura dos ensaios adsorptivos aumenta, indicando que o fator temperatura influencia o comportamento da constante  $k_2$ , resultado este contrário ao observado para o corante RR2 conforme apresentado na Tabela 12.

Já, para a adição de Sulfato de Sódio à solução aquosa de corante RR 141 (Tabela 11), observa-se que a constante  $k_2$  diminui com o aumento da concentração deste mesmo sal, portanto, a constante é totalmente dependente da concentração de Sulfato de Sódio. Também é possível concluir que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade de adsorção ( $k_2$ ) logo, a adsorção na presença de 1% de Sulfato de Sódio é mais rápida do que quando comparada à adsorção utilizando-se 5 e 10% de concentração de Sulfato de Sódio à solução aquosa de corante. Para o corante RR2 a constante  $k_2$  aumentou com o aumento da concentração de Sulfato de Sódio no meio adsorptivo logo, a adição de Sulfato de Sódio à solução influencia no comportamento desta constante. Observando ainda os dados de  $k_2$  na Tabela 12, verifica-se que a constante  $k_2$  também é influenciada pela adição de Cloreto de Sódio ao meio adsorptivo onde, com um aumento na concentração deste sal, há uma diminuição de  $k_2$ . A cinética de adsorção para este corante é mais rápida para a adição de 5 e 10% em massa de Sulfato de Sódio quando comparada à adição de Cloreto de Sódio à solução.

Os dados da Tabela 11 indicam que a constante  $q_2$  depende da temperatura de adsorção e da concentração de Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio adicionado à solução aquosa de corante RR141. Um aumento da temperatura e na concentração de

Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio, resulta em diminuição do  $q_p$  para o corante RR141. Para o corante RR2 a capacidade de adsorção no equilíbrio é afetada somente para concentrações acima de 5% de NaCl.

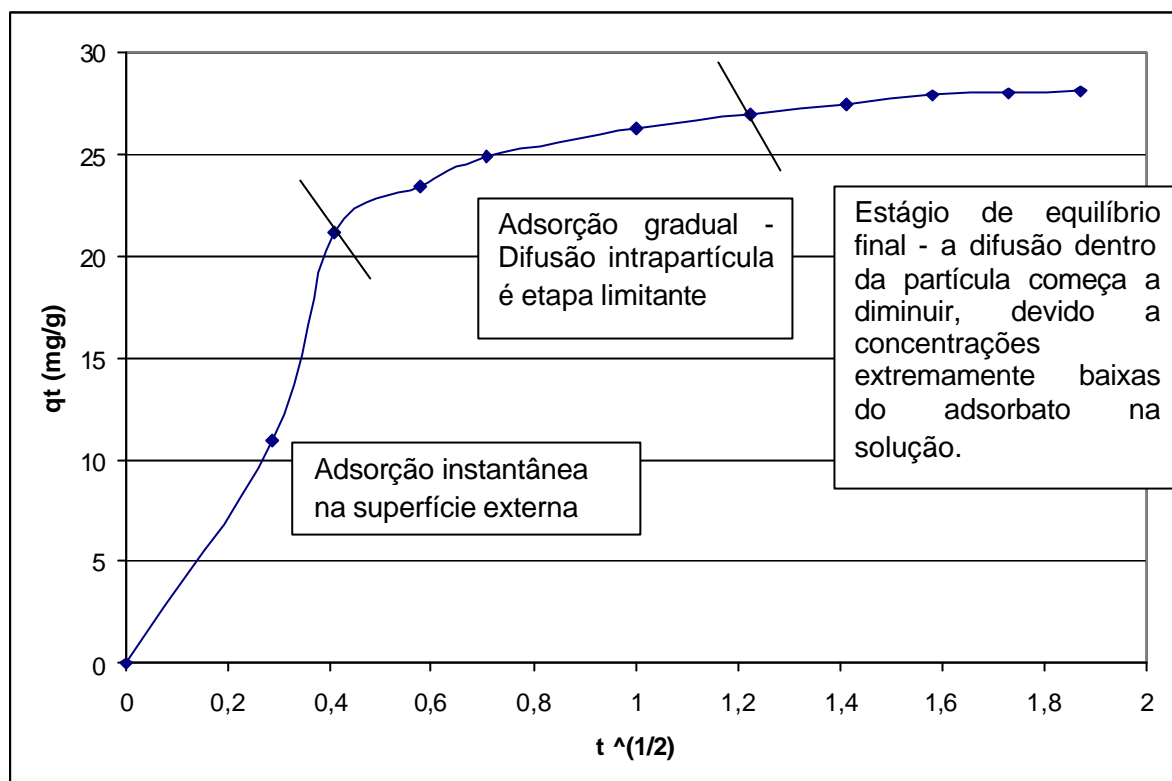
De maneira geral, conclui-se que o modelo cinético Pseudo-Segunda ordem é adequado para descrever o processo de adsorção em questão, porém, por meio de um estudo detalhado dos ensaios cinéticos, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente. Este estudo é feito por meio da aplicação do modelo de difusão Intrapartícula aos dados de cinética obtidos experimentalmente.

### 5.3.2.3 *Modelo de difusão Intrapartícula*

Este modelo assume que a adsorção é controlada por três estágios:

- Estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da partícula;
- Estágio linear que começa com um estágio de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante;
- Estágio final que começa no equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução bem como uma menor disponibilidade de sítios para adsorção.

Todas as cinéticas de difusão intrapartícula obtidas mostraram que a adsorção acontece em três estágios como apresentado na Figura 23. O primeiro estágio, para este caso, é completado em aproximadamente 10 minutos ( $0,4082 \text{ h}^{1/2}$ ). O segundo estágio, no mesmo caso demonstrado, é uma relação linear. O terceiro estágio é um processo lento devido ao baixo gradiente de concentração.



**Figura 23:** Cinética de difusão intrapartícula para o corante reativo RR2 para a temperatura de adsorção de 25°C.

A Tabela 13 apresenta as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão Intrapartícula obtidas para o corante reativo RR 141 em pH 4,0, nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sal.

**Tabela 13:** Constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão Intrapartícula obtidas para o corante reativo RR 141 em pH 4,0, nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.

	$k_{in}$ (mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )	R <sup>2</sup>
T (°C)		
25	14,193	0,9970
40	14,423	0,9832
60	12,488	0,9935
Concentração de Cloreto de Sódio (%)		
1	10,037	0,9636
5	9,238	0,9473
10	10,855	0,9832
Concentração de Sulfato de Sódio (%)		
1	8,3987	0,9551
5	7,9903	0,9653
10	11,316	0,9904

A Tabela 14 apresenta as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão Intrapartícula obtidas para o corante reativo RR 2 em pH 4,0, nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.

**Tabela 14 -** Constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão Intrapartícula obtidas para o corante reativo RR 2 em pH 4,0, nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e diferentes concentrações de sais.

	$K_{in}$ (mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )	R <sup>2</sup>
T (°C)		
25	5,2595	0,9407
40	3,5727	0,9243
60	2,5769	0,9857
Concentração de Cloreto de Sódio (%)		
1	4,3712	0,9482
5	11,925	0,9920
10	6,7793	0,8261
Concentração de Sulfato de Sódio (%)		
1	5,4805	0,9850
5	6,5168	0,9803
10	6,1345	0,9858

A partir das Tabelas 13 e 14 observa-se que para o processo de adsorção utilizando-se o corante RR141 em diferentes temperaturas e concentrações de sais, o

modelo de difusão intrapartícula se ajustou aos dados experimentais, com valores dos coeficientes de regressão linear entre 0,95-0,99; já para o corante RR2, na presença de NaCl, este ajuste não foi tão bom. Os valores dos coeficientes de regressão linear variaram entre 0,83-0,99 ao contrário do que se pôde observar para o corante RR2 na presença de Sulfato de Sódio, onde os coeficientes de regressão linear ficaram acima de 0,98.

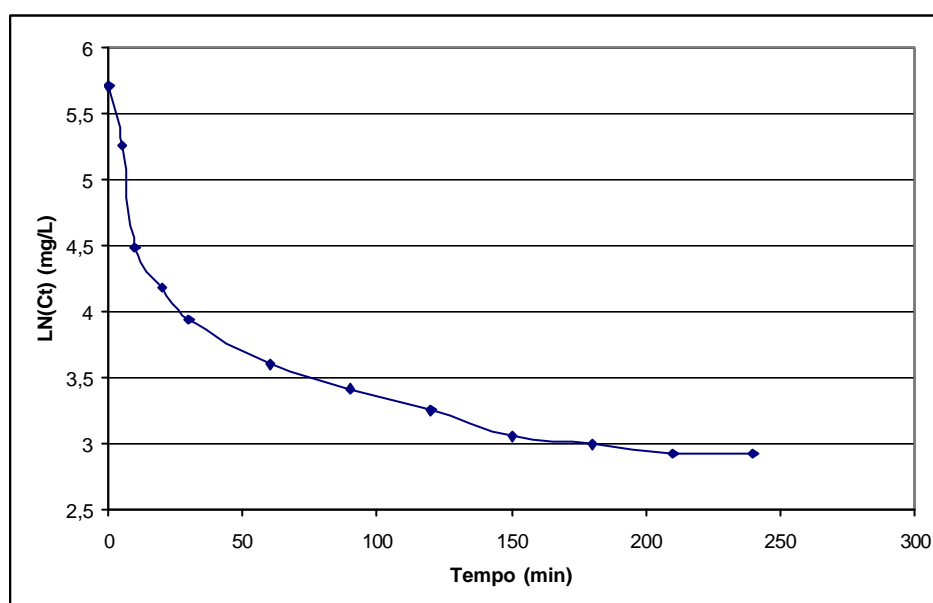
Na determinação dos valores de  $k_{in}$ , os cálculos levaram em conta somente o estágio máximo dos 10 min ( $0,4082 \text{ h}^{1/2}$ ) aos 90 min ( $1,225 \text{ h}^{1/2}$ ) da região de adsorção. Os altos valores dos coeficientes de regressão linear para a segunda etapa controladora do processo, indicam que o processo é fortemente controlado pela difusão intrapartícula no segundo estágio para ambos os corantes estudados em diferentes condições de temperatura e concentração de sais.

Observando os dados da constante  $k_{in}$  apresentados na Tabela 13 para o corante RR141 observa-se que a influencia das temperaturas de 25 e 40°C foi irrelevante no comportamento desta constante. A presença de Cloreto de Sódio nas concentrações estudadas também não influenciou no comportamento da constante  $k_{in}$ . Já, a presença de Sulfato de Sódio influencia marcadamente o comportamento da constante para a concentração de 10% (em massa), enquanto que para as concentrações de 1 e 5% (em massa) não se observou variação marcante nos valores de  $k_{in}$ .

Os dados da Tabela 14 indicam que para um aumento de temperatura nos ensaios adsortivos para o corante RR2, há uma diminuição nos valores de  $k_{in}$ , já para a presença de diferentes concentrações de Sulfato de Sódio às soluções, não se observa nenhuma influência significativa da constante  $k_{in}$ , enquanto que na presença de Cloreto de Sódio ocorre uma inflexão na concentração de 5% do sal.

Segundo Nevskaja *et al.* (1999), a linearidade do gráfico de  $\text{LN}(C_t) \times t$  indica se a etapa controladora da velocidade de adsorção é a resistência externa à transferência

de massa. Para todas as cinéticas estudadas, o gráfico de  $\text{LN}(\text{Ct}) \times t$  não é linear como exemplificado na Figura 24 então, conclui-se que a etapa controladora da velocidade de adsorção não é a resistência externa à transferência de massa, sendo que o sistema foi agitado para impedir este fenômeno.



**Figura 24:** Cinética de adsorção do corante RR2, pH 4,0, T=25°C.

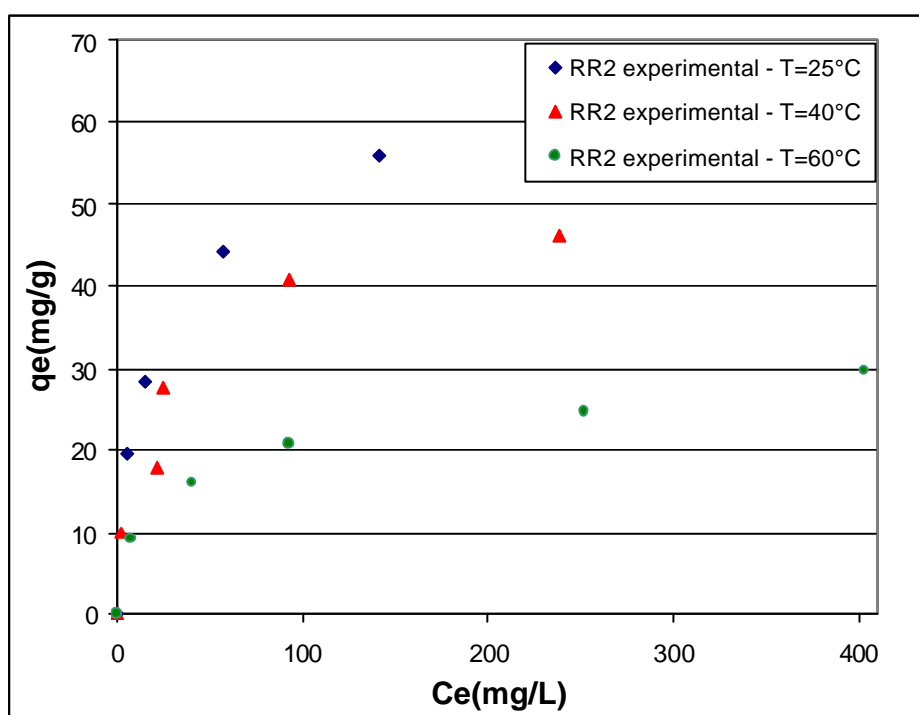
### 5.3.3 Isotermas de equilíbrio

Uma isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio do adsorbato no adsorvente e na solução. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa máxima da capacidade de adsorção (FERNANDES, 2005).

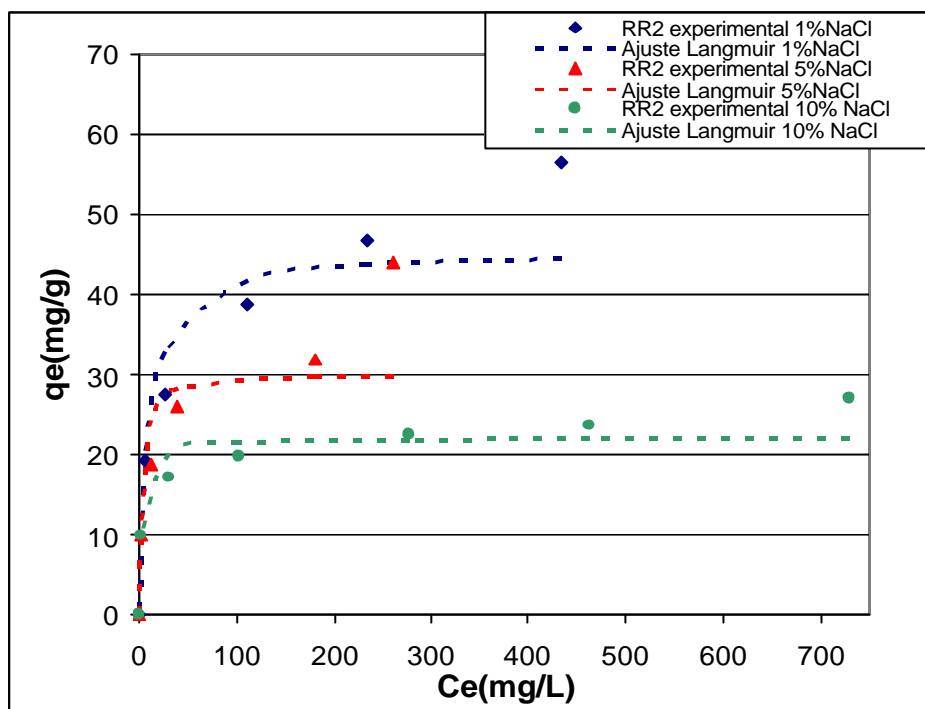
Todos os experimentos foram conduzidos em batelada até o tempo de equilíbrio obtido pelos ensaios cinéticos, para ambos os corantes, em diferentes temperaturas e concentrações de sais (Cloreto de Sódio ou Sulfato de Sódio).



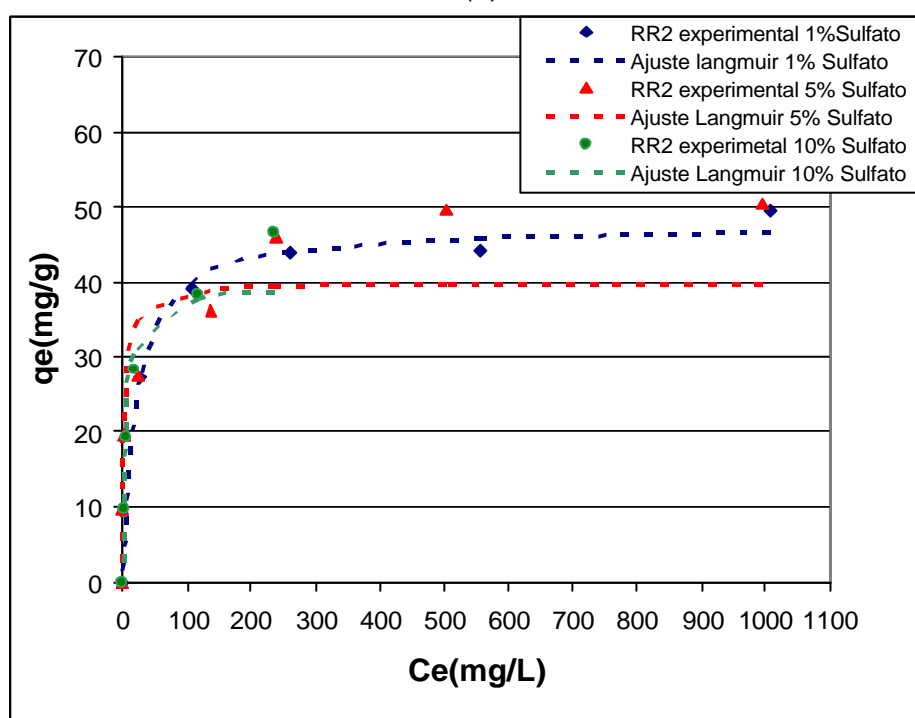
Os parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz para os corantes RR2 e RR141 foram obtidos por meio dos dados das isotermas experimentais apresentadas nas Figuras 25 e 26 respectivamente. Na figura 25 (b) e (c) e Figura 26 (a), (b) e (c) os dados de equilíbrio são ajustados por Langmuir. Na Figura 25 (a) o ajuste de Langmuir não foi realizado devido ao equilíbrio não estar bem definido. O modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir é teórica, baseada na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios (KUMAR & SIVANESAN, 2006).



(a)

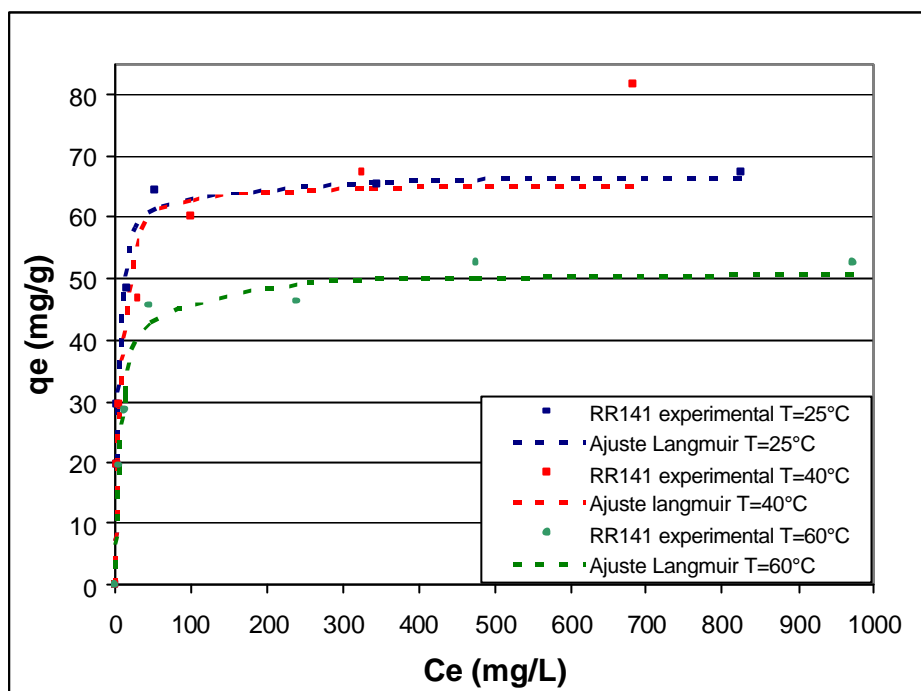


(b)

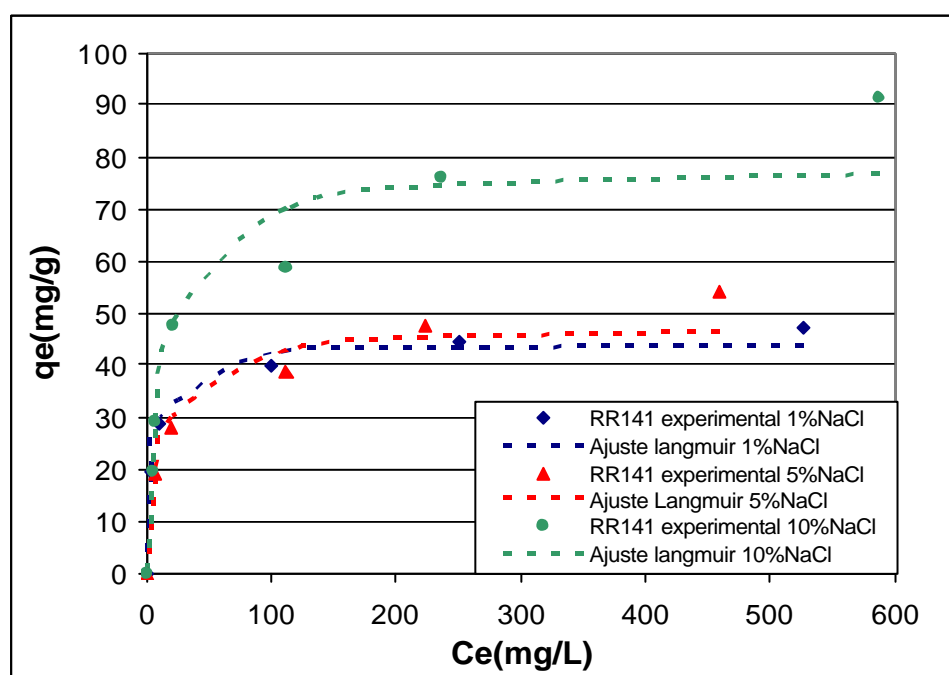


(c)

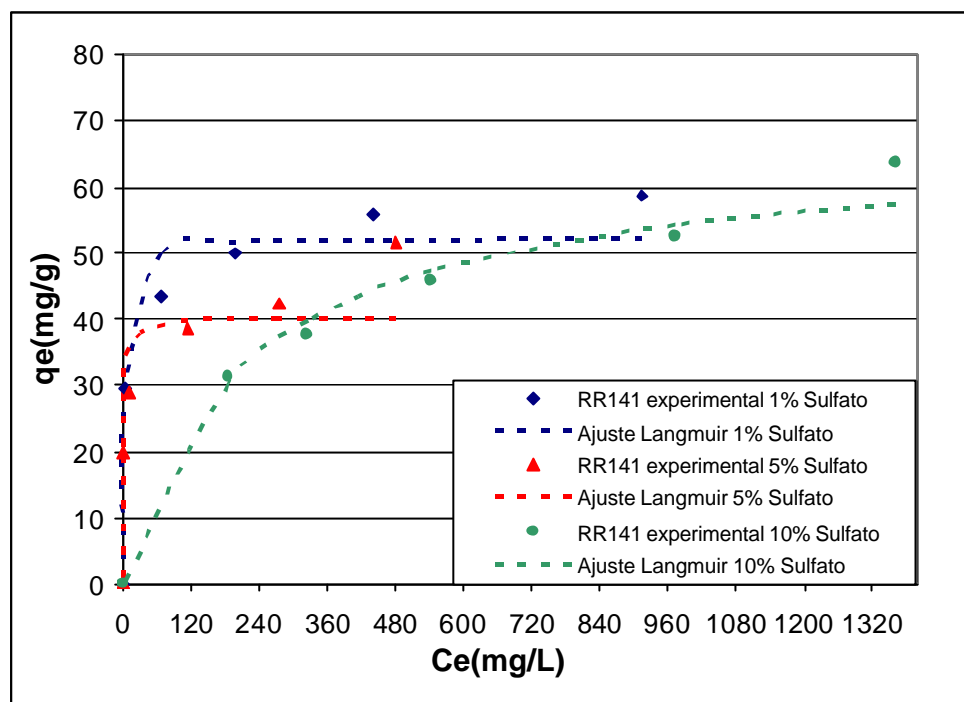
**Figura 25:** Isothermas para o corante RR2 (a) Diferentes temperaturas, (b) isothermas ajustadas por Langmuir para diferentes concentrações de Cloreto de Sódio e (c) isothermas ajustadas por Langmuir para diferentes concentrações de Sulfato de Sódio.



(a)



(b)



(c)

**Figura 26:** Isotermas para o corante RR141 ajustadas por Langmuir. (a) Diferentes temperaturas, (b) diferentes concentrações de Cloreto de Sódio e (c) diferentes concentrações de Sulfato de Sódio.

Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz são apresentados na Tabela 15. O ajuste de Radke & Prausnitz foi obtido utilizando-se o Software Origin 6.0 admitindo-se valores iniciais para três parâmetros ( $q_0$ ,  $K_L$  e  $b$ ) até que a convergência fosse alcançada.

**Tabela 15:** Parâmetros de equilíbrio das isotermas de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz para diferentes parâmetros experimentais.

		Ajustes										
		Langmuir			Freundlich			Radke & Prausnitz				
Corantes	Temperaturas (°C)	Parâmetros			Parâmetros			Parâmetros				
		K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	q <sub>0</sub> (mg/g)	k <sub>L</sub> (L/mg)	b	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
RR2	25	0,116	53,476	0,928	13,010	3,510	0,984	9,407	0,401	0,823	23,444	0,992
	40	0,275	31,746	0,872	8,272	3,076	0,939	20,869	1,874	0,738	11,137	0,927
	60	0,077	24,876	0,954	5,379	3,499	0,990	6,206	0,857	0,766	7,244	0,992
RR141	25	0,209	66,670	0,997	22,834	5,288	0,812	13,662	0,207	0,996	65,980	0,989
	40	0,199	65,789	0,976	19,621	4,433	0,956	28,524	0,960	0,848	29,725	0,989
	60	0,117	51,020	0,984	15,582	5,646	0,841	8,443	0,262	0,910	32,239	0,950
		Ajustes										
		Langmuir			Freundlich			Radke & Prausnitz				
Corantes	Concentração de NaCl (m:m) (%)	Parâmetros			Parâmetros			Parâmetros				
		K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	q <sub>0</sub> (mg/g)	k <sub>L</sub> (L/mg)	b	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
RR2	1	0,104	45,450	0,907	11,902	3,940	0,999	13,819	0,946	0,777	14,621	0,991
	5	0,366	30,120	0,930	9,551	3,851	0,974	12,785	0,927	0,807	13,798	0,930
	10	0,409	22,026	0,931	9,148	6,154	0,986	34,051	3,214	0,863	10,594	0,990
RR141	1	0,210	44,248	0,987	17,474	5,924	0,945	13,996	0,476	0,923	29,408	0,998
	5	0,091	47,619	0,967	12,738	4,167	0,982	15,828	0,965	0,804	16,402	0,992
	10	0,077	78,740	0,984	15,720	3,484	0,980	13,442	0,473	0,817	28,413	0,980
		Ajustes										
		Langmuir			Freundlich			Radke & Prausnitz				
Corantes	Concentração de Sulfato de Sódio (m:m) (%)	Parâmetros			Parâmetros			Parâmetros				
		K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	q <sub>0</sub> (mg/g)	k <sub>L</sub> (L/mg)	b	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
RR2	1	0,051	47,393	0,985	17,789	6,562	0,915	3,215	0,093	0,949	34,570	0,978
	5	0,291	39,8406	0,965	11,766	4,312	0,951	18,351	0,945	0,855	19,419	0,979
	10	0,191	39,526	0,991	10,163	3,427	0,937	11,379	0,545	0,855	20,879	0,993
RR141	1	0,347	52,356	0,912	25,277	7,862	0,996	59,417	2,041	0,896	29,111	0,996
	5	0,750	40,161	0,862	19,346	6,662	0,986	20,108	0,742	0,907	27,098	0,878
	10	0,004	66,667	0,960	5,210	2,918	0,989	6,388	1,180	0,661	5,412	0,984

Ao avaliar os parâmetros obtidos (Tabela 15), através da linearização da equação de Langmuir (equação 1), Freundlich (equação 4) e Radke & Prausnitz (equação 5), verifica-se que a capacidade máxima de adsorção do lodo adsorvente [ $q_m$  (mg/g)] diminui à medida que se aumenta a temperatura dos ensaios adsorptivos para ambos os corantes. Os melhores coeficientes de correlação foram obtidos pela isoterma de Radke & Prausnitz, porém, por ser uma isoterma empírica, os dados não são tão representativos quanto à isoterma teórica de Langmuir, pois os valores de  $q_m$  (mg/g) obtidos por ajuste da Isoterma de Radke e Prausnitz não representaram o comportamento cinético obtido anteriormente.

Quando se trabalha com diferentes concentrações de Cloreto de Sódio adicionados ao adsorbato RR2, a capacidade máxima de adsorção segundo Langmuir ( $q_m$ ), diminui conforme se aumenta a concentração deste sal. Este comportamento foi observado nos ensaios cinéticos (Figura 18). Para o corante RR141 há um aumento da capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) à medida que se aumenta a concentração de NaCl, comportamento este também verificado nos ensaios cinéticos (Figura 19). Para os ensaios realizados com adição de Cloreto de Sódio para ambos os corantes, foram obtidos bons coeficientes de correlação os quais variaram entre 0,907-0,998 para as três isotermas estudadas.

Quando adicionadas diferentes concentrações em massa de Sulfato de Sódio ao adsorbato, a eficiência do processo adsorptivo ( $q_m$  de Langmuir) para o corante RR2 aumentou, em relação à adição de NaCl, já para o corante RR141 há uma pequena redução da quantidade máxima de corante adsorvida por grama de adsorvente quando comparado aos ensaios adsorptivos quando adicionado NaCl a solução. Este comportamento já foi identificado nos ensaios cinéticos conforme apresentado na Figura 19.

O parâmetro  $n$  (Freundlich) revelou valores entre 1 e 10, conforme apresentado na Tabela 15, o que indica adsorção favorável para todos os ensaios adsorptivos para ambos os corantes reativos em estudo.

Da Tabela 15 foram determinadas as melhores condições adsorptivas pelo maior valor de  $q_m$  (mg/g) obtido por ajuste de Langmuir. Para o corante RR2 a melhor condição de adsorção é a 25°C na ausência completa de sal ao adsorbato, já para o corante RR141, a melhor condição adsorptiva é a 25°C na presença de 10% em massa de Cloreto de Sódio ao adsorbato. Os valores de  $q_m$  (mg/g) para as respectivas condições foram 53,476 mg/g e 78,740 mg/g.

Os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos com o uso do adsorvente proposto por este trabalho podem ser comparados com os valores apresentados por Netpradit *et al.* (2003), os quais estudaram a remoção de corantes reativos azo, CI RR2, CI RR120 e CI RR141, por lodo de hidróxido metálico seco e obtiveram valores de  $q_m$  muito próximos dos resultados encontrados neste trabalho. Os experimentos foram conduzidos à temperatura de 30°C e os valores de  $q_m$  encontrados por ajuste de Langmuir para os corantes RR2 e RR141 foram 62,50 mg/g e 56,18 mg/g, respectivamente.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio,  $R_L$  obtido pela Equação 3. Para as melhores condições adsorptivas, para ambos os corantes,  $R_L$ , variou de 0,02 -0,75 conforme apresentado na Tabela 16, indicando que estas isotermas são favoráveis (Tabela 2).

Na Tabela 16 são apresentados os percentuais de remoção para o corante RR2 e RR141 para as melhores condições experimentais de adsorção nas concentrações iniciais de corantes de 100 e 500 mg/L.

**Tabela 16:** Percentuais de remoção para o corante RR2 e RR141 para as melhores condições adsorptivas, nas concentrações iniciais de 100 e 500 mg/L.

Adsorbato	Temp. (°C)	$C_o$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	%Remoção	$R_L$
RR2	25	500	57,14	44,29	88,57	0,1313
		100	0,274	9,97	99,73	0,9693
RR141 com 10% em massa de Cloreto de Sódio	25	500	21,37	47,86	95,72	0,3783
		100	47,86	2,798	97,20	0,8230

Pelos dados de percentual de remoção apresentados na Tabela 16, pode-se verificar a grande efetividade de remoção de cor do adsorvente. Para concentrações maiores que 100 mg/L a porcentagem de remoção vai sendo reduzida.

#### 5.3.3.1 Cálculo da entalpia do processo de adsorção

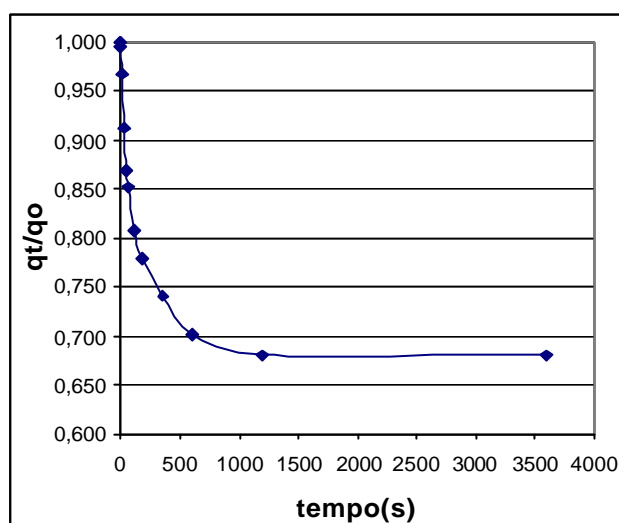
Com a determinação da constante  $K_L$  (L/mg) é possível determinar a entalpia padrão de adsorção  $\Delta H$ , usando a Equação de Clausius-Clapeyron (equação 2). A entalpia padrão de adsorção pode ser determinada através da inclinação da reta obtida a partir da regressão linear de  $\ln(K_L)$  em função de  $1/T$ . A entalpia de adsorção do corante RR2 foi de -11,1383 KJ/mol e do corante RR141 foi de -13,9966 KJ/mol. O sinal negativo obtido para as entalpias de adsorção para os corantes RR2 e RR141, indicam adsorção de natureza exotérmica onde o calor é liberado durante o processo de adsorção, comportamento este já observado nos ensaios cinéticos (Tabelas 11 e 12) e de equilíbrio (Tabela 15), onde a capacidade de adsorção diminuiu à medida que a temperatura dos ensaios adsorptivos aumentou. Também é possível concluir pelos baixos valores de entalpia obtidos [ $< 2000$  kJ/mol] (TREYBAL, 1980), que a adsorção é de natureza física a qual ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas.



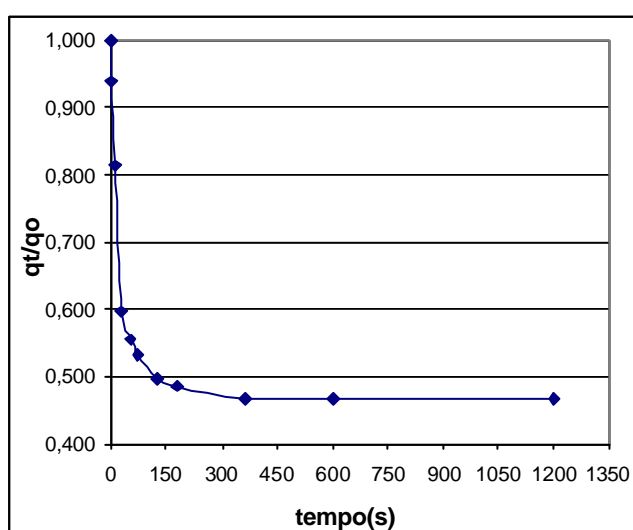
### 5.3.4 Ensaios de dessorção e ensaios de ciclos de reuso.

Os ensaios de dessorção e de ciclos de reuso do lodo dessorvido foram conduzidos conforme descrito no item 4.8.3 do Capítulo 4.

O tempo de equilíbrio de dessorção para os corantes RR2 e RR141 foram obtidos por meio da cinética de dessorção ( $q_t/q_0$  versus tempo) apresentadas para os corantes RR2 e RR141 nas Figuras 27 e 28 respectivamente .



**Figura 27:** Cinética de dessorção para o corante RR2.

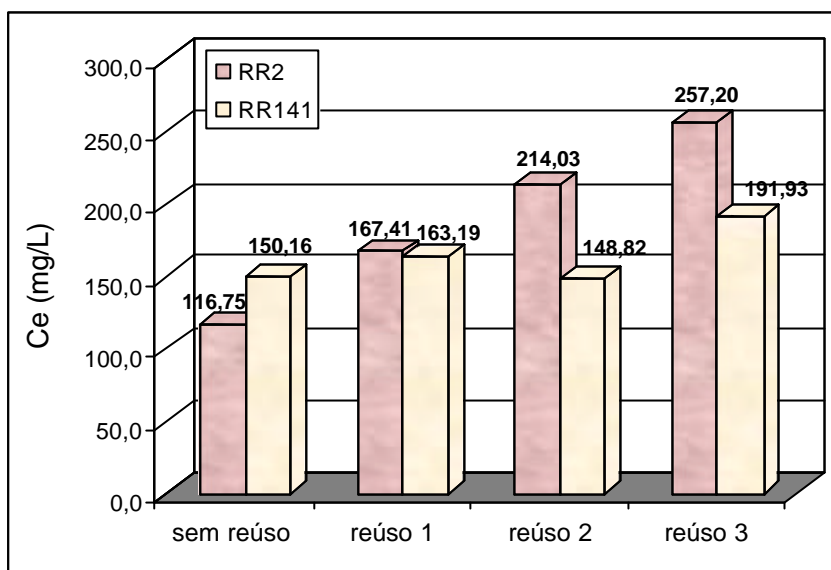


**Figura 28:** Cinética de dessorção para o corante RR141.

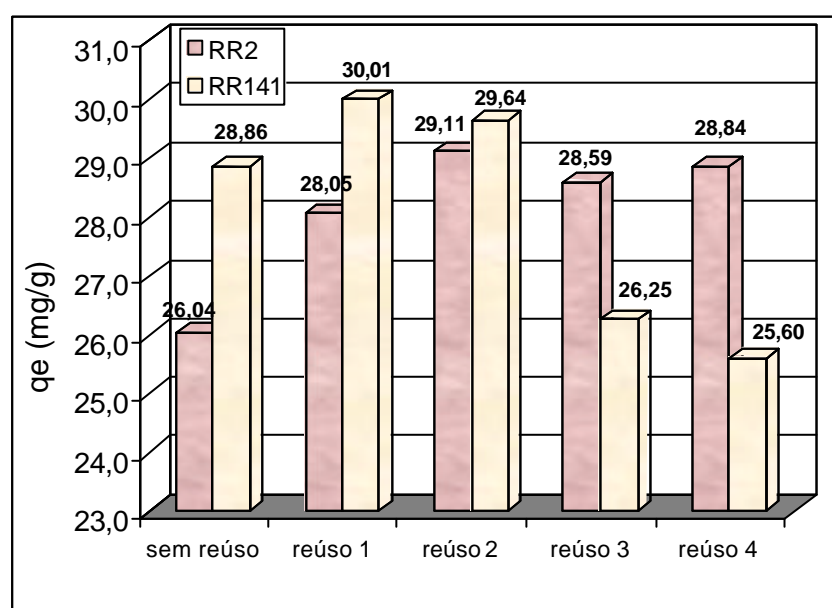
O valor da relação  $q_t/q_0$  para os corantes RR2 e RR141 obtidos por meio da análise das Figuras 27 e 28 foram de 0,680 e 0,468 respectivamente indicando que o corante RR141 obteve maior capacidade de dessorção, pois a quantidade de corante retida no equilíbrio pelo adsorvente foi menor.

O tempo de equilíbrio de dessorção para ambos os corantes não passou de 1200s (20 min) para o corante RR2 e 360s (6 min) para o corante RR141. Este baixo tempo de equilíbrio de dessorção é útil para dessorção em escala industrial facilitando assim a regeneração do adsorvente, permitindo redução de custos operacionais, etc.

Na Figura 29 pode-se observar que com o aumento do número de ciclos de reuso (dessorção) do adsorvente para o corante RR2, a concentração remanescente de corante na fase fluida aumentou de 167,41 (reuso 1) para 257,20 mg/L (reuso 3). À medida que o adsorvente foi sendo reusado (dessorvido e adsorvido) para os dois primeiros ciclos de reuso (reuso 1 e 2) houve um aparente aumento na capacidade de adsorção no equilíbrio (Figura 30). Este aumento pode ser atribuído ao efeito acumulativo de corante no adsorvente. A capacidade de adsorção no equilíbrio foi praticamente constante para ciclos de reuso posteriores (reuso 3 e 4), conforme o que indica a Figura 30. Já para o corante RR141, a eficiência de dessorção é comprometida pela baixa capacidade de adsorção à medida que o adsorvente foi sendo reutilizado (Figura 30). Para os ciclos de adsorção a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio para um primeiro reuso foi de 30,01mg/g e para o último reuso esta não passou de 25,60 mg/g, ou seja, houve uma redução de 14,69% na eficiência de adsorção para este corante.



**Figura 29:** Ciclos de reuso do adsorvente para os corantes RR2 e RR141 quanto à dessorção do lodo ativado.



**Figura 30:** Ciclos de reuso para os corantes RR2 e RR141 quanto à adsorção do lodo ativado.

### 5.3.5 Ensaios em contínuo (coluna de adsorção)

#### 5.3.5.1 *Curvas de ruptura*

As curvas de ruptura consistem em obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Devido a grande capacidade de adsorção do adsorvente, as curvas de rupturas foram obtidas até que a concentração de adsorbato na saída da coluna atingisse aproximadamente 80% da concentração de entrada ( $C/C_0 \cong 0,8$ ). Para obtenção do tempo de saturação total, ou seja, quando  $C/C_0=1$ , seria necessário um longo tempo de acompanhamento da adsorção.

Na Tabela 17 são apresentadas as características de uma única coluna utilizada nos ensaios de adsorção em contínuo.

**Tabela 17:** Características da coluna de adsorção.

Nome dos Adsorbatos	Corante reativo RR2 ou corante reativo RR141 (Reativos Vermelhos)
Adsorvente	Lodo termicamente e quimicamente ativado
Concentração de entrada (ppm)	500
Diâmetro da partícula adsorvente (cm)	0,0223
Altura do leito (cm)	15
Massa do leito (g)	18,58
Porosidade do leito	0,42
Diâmetro da coluna (cm)	1,43
Temperatura de operação (°C)	25
Vazões de operação (cm <sup>3</sup> /min)	8, 12 ou 16

Foram obtidas curvas de ruptura para os corantes RR2 e RR141 nas suas melhores condições adsortivas, ou seja, para as condições onde se obteve o maior valor de  $q_m$  (mg/g) por ajuste de Langmuir conforme observado na Tabela 15, então as

curvas foram obtidas para o corante RR2 na temperatura de operação de 25°C em diferentes alturas de leito e vazões (Figura 31) e para o corante RR141 na temperatura de 25°C com adição de 10% (m: m) de Cloreto de Sódio (NaCl) à solução de alimentação da coluna também em diferentes vazões e alturas de leito (Figura 32). A Tabela 18 apresenta o tempo de operação até saturação das colunas e a quantidade de corante removido pelo adsorvente no equilíbrio para os corantes RR2 e RR141.

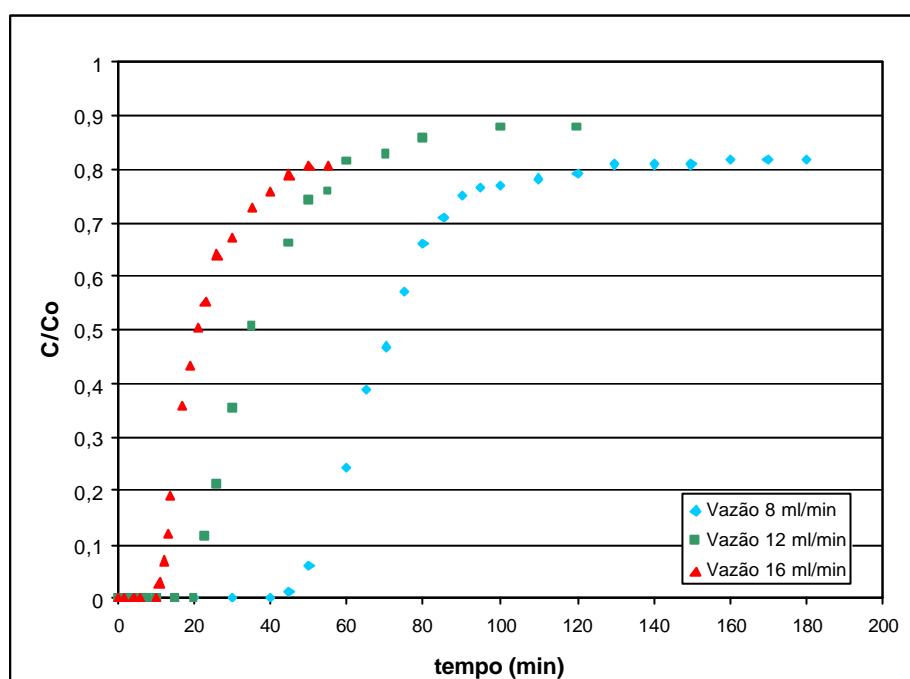
**Tabela 18:** Tempo de operação ( $t_{OP}$ ) e quantidade de corante removido pelo adsorvente no equilíbrio ( $q_e$ ) para os corantes RR2 e RR141.

Corante	Vazão (ml/min)	Altura do leito (cm)	$t_{OP}$ (min)	$q_e$ (mg/g)	Corante	Vazão (ml/min)	Altura do leito (cm)	$t_{OP}$ (min)	$q_e$ (mg/g)
RR2	8	15	170	13,70	RR141	8	15	320	38,69
		30	290	19,00			30	530	48,56
		45	430	19,55			45	820	57,70
	12	15	100	16,41		12	15	210	41,73
		30	165	27,20			30	360	49,25
		45	210	21,51			45	490	44,70
	16	15	55	13,42		16	15	160	39,98
		30	100	17,08			30	290	45,82
		45	190	18,60			45	330	42,37

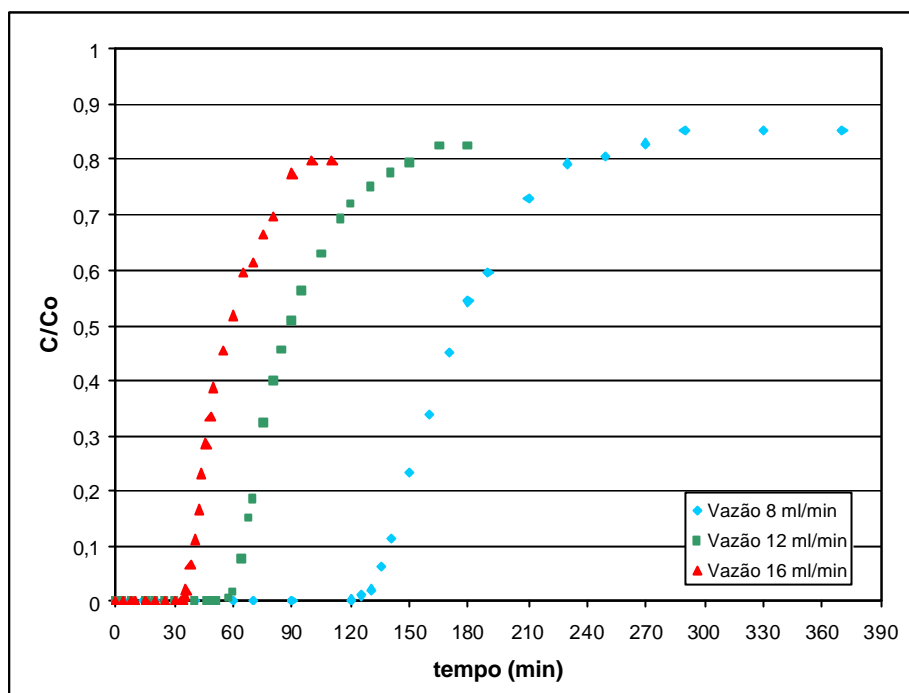
Os resultados obtidos para as curvas de ruptura mostram que um aumento na vazão de alimentação implica em um maior volume de solução por unidade de tempo através da coluna fornecendo, portanto, um menor tempo de operação para ambos os corantes estudados, ou seja, o adsorvente irá saturar mais rapidamente com o aumento da vazão conforme se pode visualizar nas Figuras 31 e 32. Para o corante RR2 o tempo de saturação da coluna, quando esta operou com uma altura de leito fixa de 15 cm e vazão 16 ml/min, foi de apenas 55 min e para a vazão 8 ml/min o tempo foi 3,1 vezes maior conforme dados da Tabela 18. Para o corante RR141 o tempo de saturação nestas mesmas condições foi de 160 e 320 min, respectivamente. Quando a coluna operou com uma solução de corante RR2, o tempo de operação foi reduzido, quando comparado ao tempo de operação das colunas com uma solução de corante RR141, para as diferentes vazões, pois a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio

[ $q_e$  (mg/g)], obtido por ajuste da isoterma de Langmuir, para o corante RR2 foi de 53,48 mg/g e para o corante RR141 foi de 78,74 mg/g.

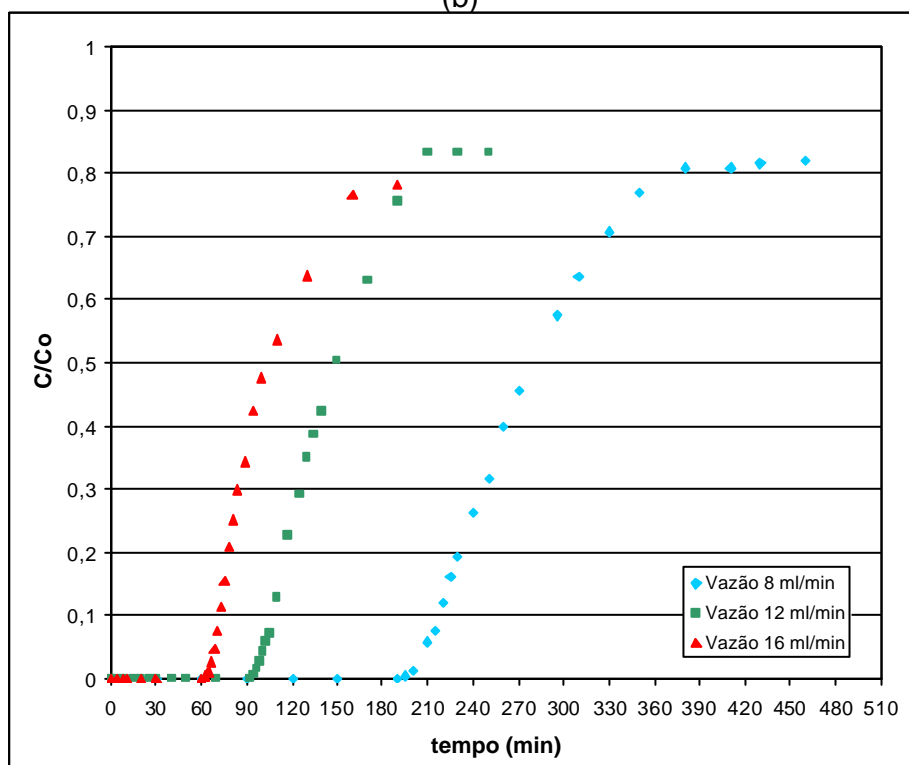
Peruzzo *et al.*, 2007 estudaram a adsorção do corante Básico Verde 4 em colunas de leito fixo empacotadas com carvão ativado granular para diferentes vazões de alimentação. Para a vazão de 3,2 mL/min o tempo de ruptura foi maior em 2 vezes do que para a vazão de 6,0 mL/min.



(a)

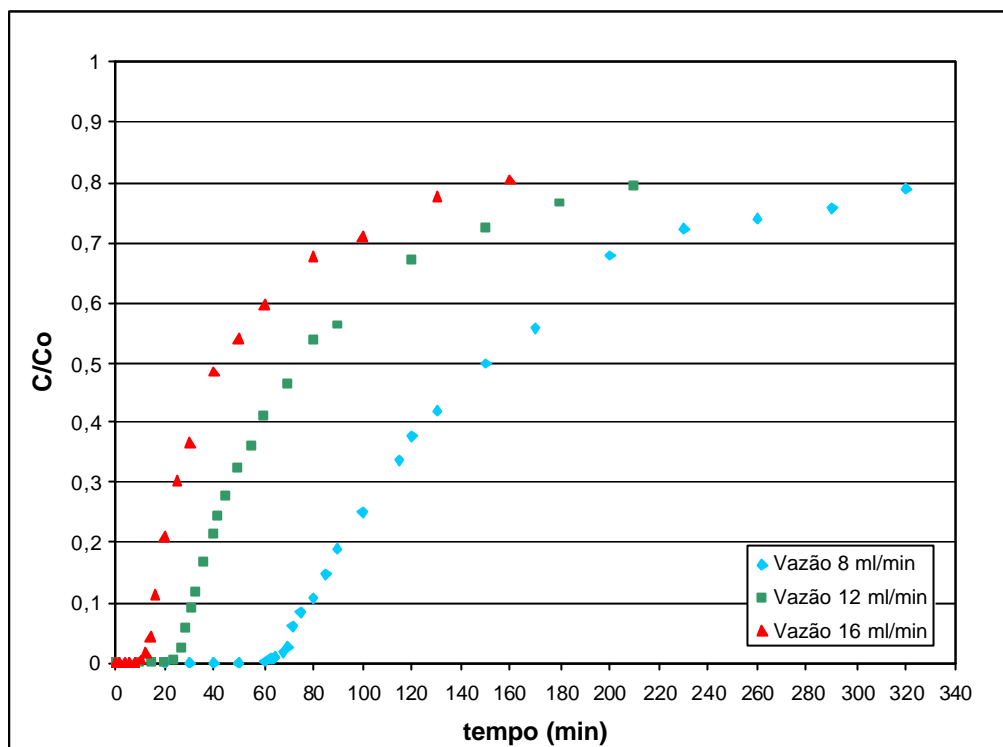


(b)

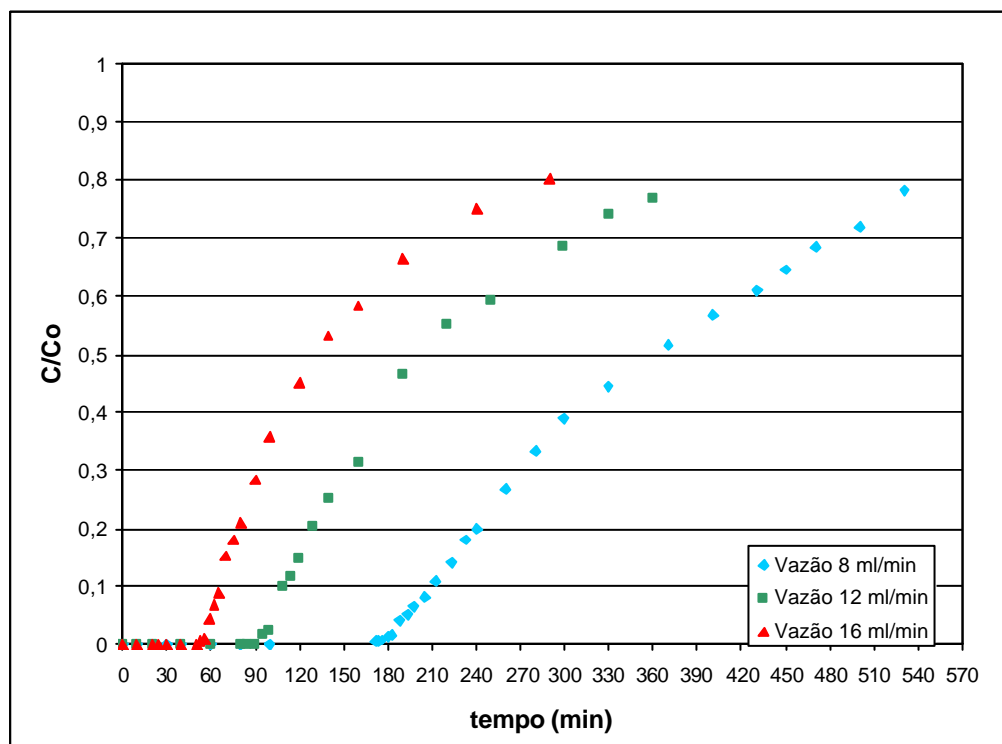


(c)

**Figura 31:** Curvas de ruptura para o corante RR2 ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) para diferentes vazões. (a) Altura de leito = 15 cm, (b) Altura de leito = 30 cm (c) Altura de leito = 45 cm.

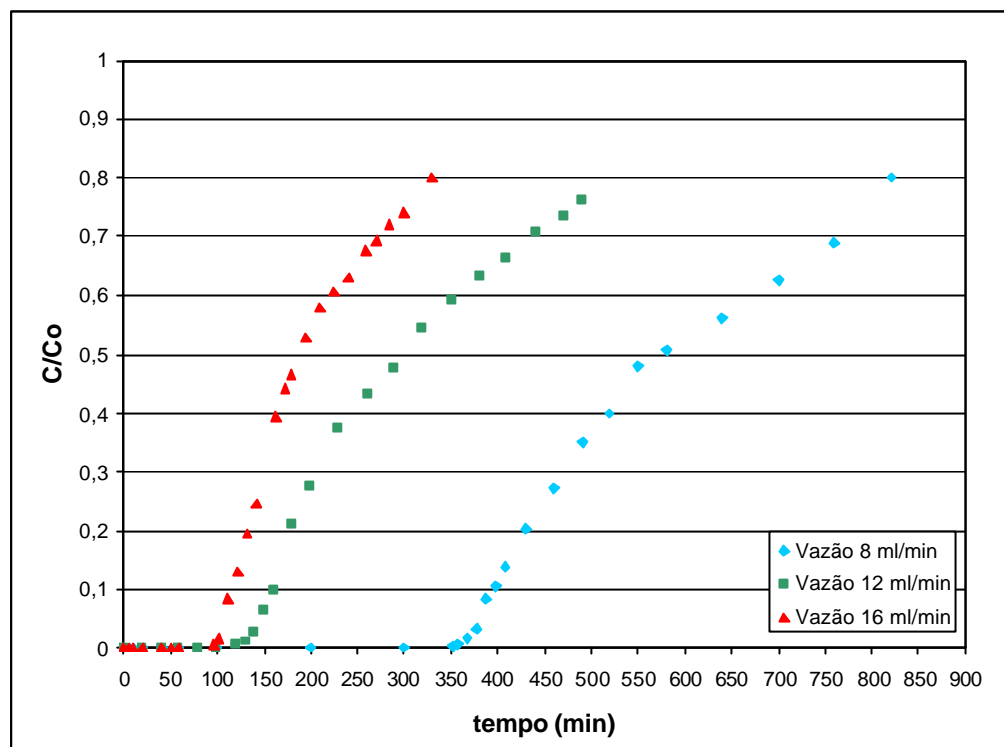


(a)



(b)

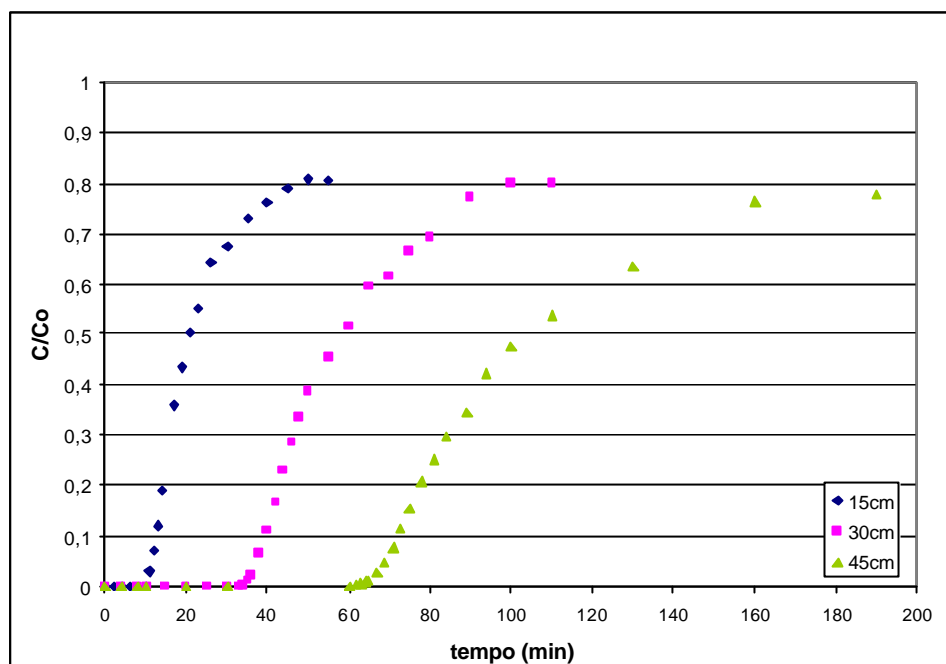




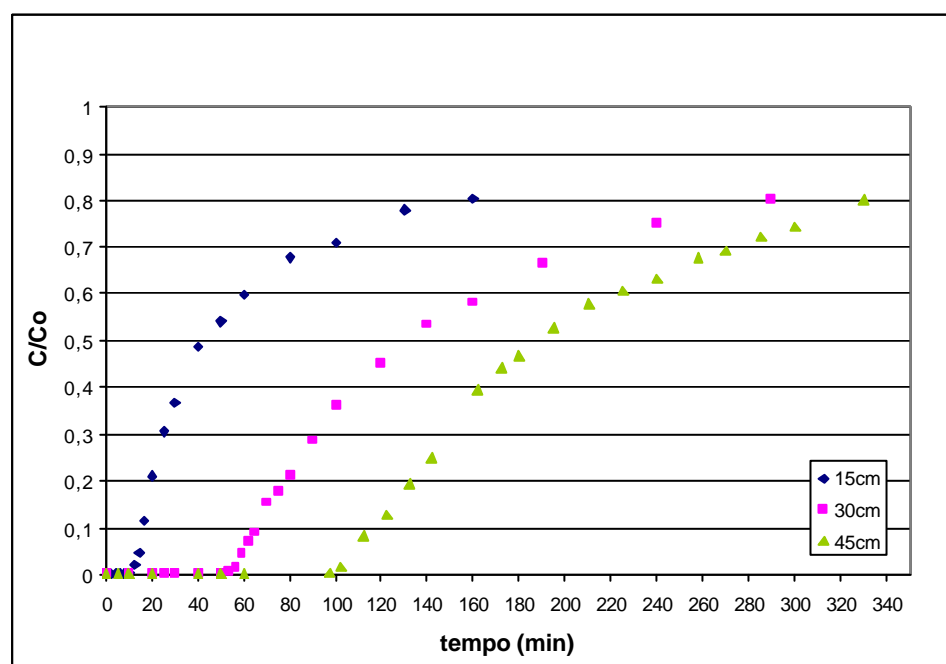
(c)

**Figura 32:** Curvas de ruptura para o corante RR141 ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) para diferentes vazões. (a) Altura de leito = 15 cm, (b) Altura de leito = 30 cm (c) Altura de leito = 45 cm.

As Figuras 33 e 34 apresentam as curvas de ruptura para os corantes RR2 e RR141 para diferentes alturas de leito e vazão fixa de 16 ml/min, respectivamente.



**Figura 33:** Curvas de ruptura para o corante RR2 ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) em diferentes alturas de leito para vazão de alimentação = 16 ml/min.



**Figura 34:** Curvas de ruptura para o corante RR141 ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) em diferentes alturas de leito para vazão de alimentação = 16 ml/min.

Para as curvas de ruptura obtidas em diferentes alturas de leito (Figuras 33 e 34), pode-se verificar que um aumento do comprimento de leito crítico implica em uma saturação mais lenta da coluna devido ao fato desta apresentar uma maior quantidade de adsorvente, aumentando assim, o tempo de operação da coluna. Para uma altura de leito de 45 cm e vazão fixa de 16 ml/min, o tempo de saturação para o corante RR2 foi 52,38% maior, quando comparado à altura de leito de 15 cm e, para o corante RR14 nestas mesmas condições, o tempo de saturação foi 57,14% maior quando comparado à altura de leito de 15 cm. A capacidade de adsorção no equilíbrio aumentou com o aumento da altura de empacotamento da coluna de 15 para 30 cm e, para o aumento de vazão, não houve variações significativas deste parâmetro conforme dados apresentados na Tabela 18.

#### 5.3.5.2 *Determinação dos parâmetros $N_0$ , $D_0$ e $K$*

A determinação dos parâmetros de capacidade adsortiva ( $N_0$ ), comprimento de leito crítico  $D_0$  e constante da taxa ( $K$ ) permitirá o escalonamento dos dados laboratoriais a nível laboratorial para um sistema em planta piloto por meio da utilização da equação 16. Os valores destes parâmetros foram obtidos mediante a operação do sistema de bancada até uma concentração para o ponto de “breakthrough” (ponto de ruptura) de 50% do valor de alimentação. Os dados experimentais de adsorção em colunas de leito fixo para o corante RR2 a 25°C, sem a presença de sal e para o corante RR141 a 25°C com 10% (m:m) de NaCl são apresentados nas Tabelas 19 e 20, respectivamente.

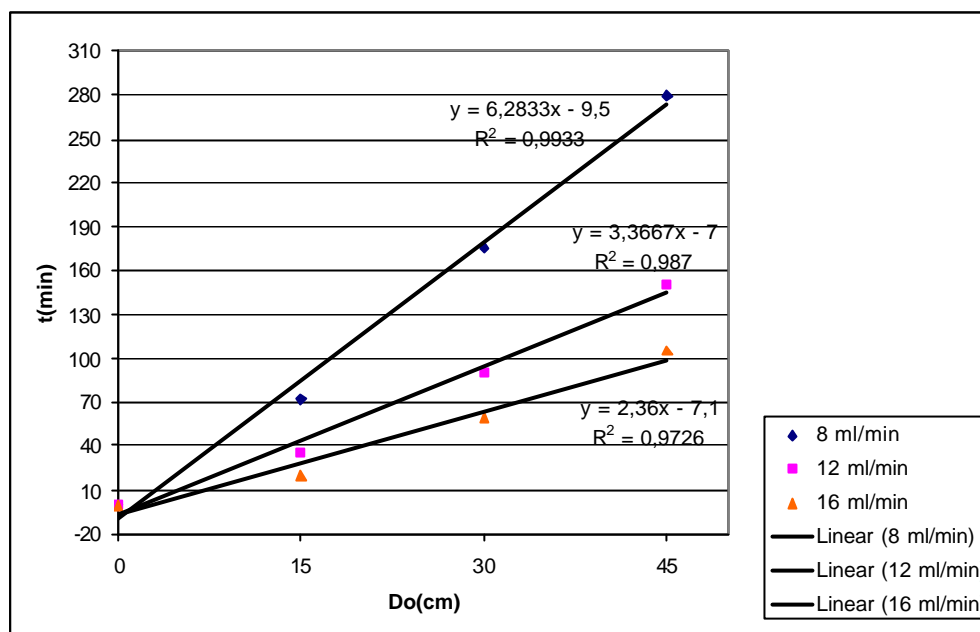
**Tabela 19:** Dados relativos aos experimentos realizados em colunas de adsorção para o corante RR2 a 25°C.

Experimentos	Velocidade superficial (cm <sup>3</sup> /min cm <sup>2</sup> )	Comprimento do leito (cm)		Tempo (min)	Volume (cm <sup>3</sup> )
1	5,0	D1=	15	72	882,47
		D2=	30	176	2350,00
		D3=	45	279,5	2770,00
2	7,5	D1=	15	35	1335,00
		D2=	30	90	2724,00
		D3=	45	150	3200,00
3	10,0	D1=	15	20	911,69
		D2=	30	59	1920,00
		D3=	45	105	2803,00

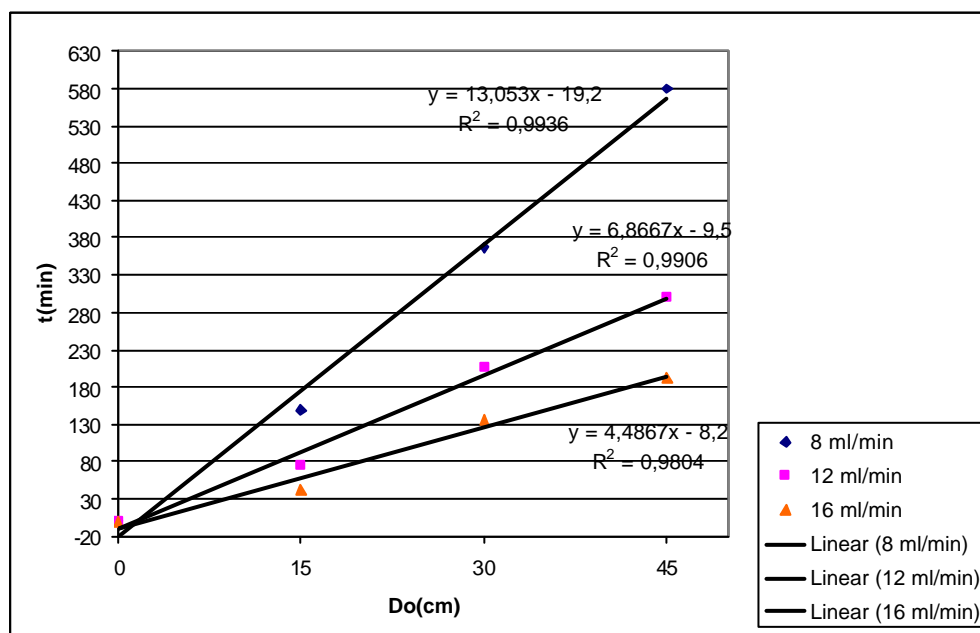
**Tabela 20:** Dados relativos aos experimentos realizados em colunas de adsorção para o corante RR141 a 25°C com 10% (m:m) de NaCl.

Experimentos	Velocidade superficial (cm <sup>3</sup> /min cm <sup>2</sup> )	Comprimento do leito (cm)		Tempo (min)	Volume (cm <sup>3</sup> )
1	5,0	D1=	15	150	2287,19
		D2=	30	368	4334,95
		D3=	45	580	7451,35
2	7,5	D1=	15	75	2907,68
		D2=	30	205	5051,47
		D3=	45	300	6582,00
3	10,0	D1=	15	42	2972,87
		D2=	30	136	5372,49
		D3=	45	193	6358,98

Com os valores obtidos experimentalmente para comprimento de leito crítico ( $D_0$ ) e tempo de ruptura ( $t$ ) obtem-se um gráfico de  $D_0$  versus  $t$  apresentado na Figura 35 para o corante RR2 e Figura 36 para o corante RR141.



**Figura 35:** Tempo de operação ( $t$ ) versus comprimento de leito crítico ( $D_0$ ). Dados relativos ao experimento realizado com o corante RR2.



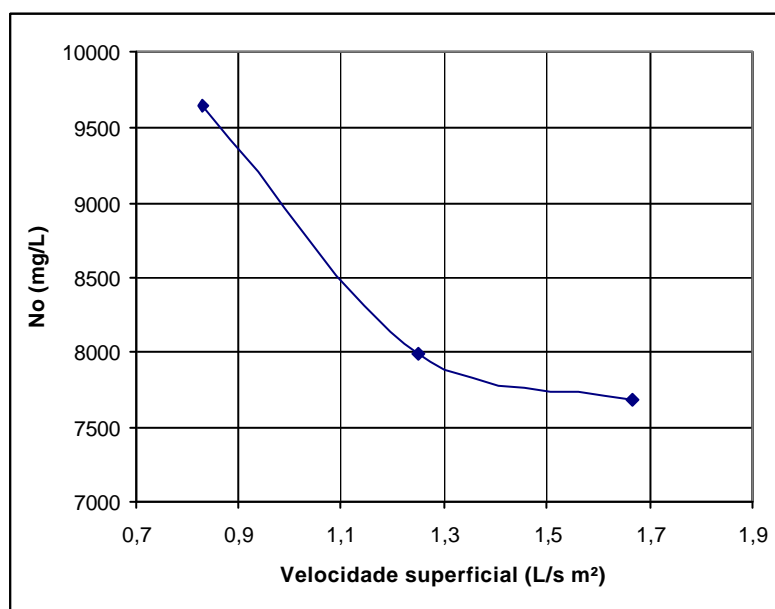
**Figura 36:** Tempo de operação ( $t$ ) versus comprimento de leito crítico ( $D_0$ ). Dados relativos ao experimento realizado com o corante RR141.

A partir da equação 16, os valores dos parâmetros  $N_0$  e  $K$  foram calculados, e com  $t=0$  na mesma equação obteve-se o valor de  $D_0$ . Estes valores são apresentados na Tabela 21.

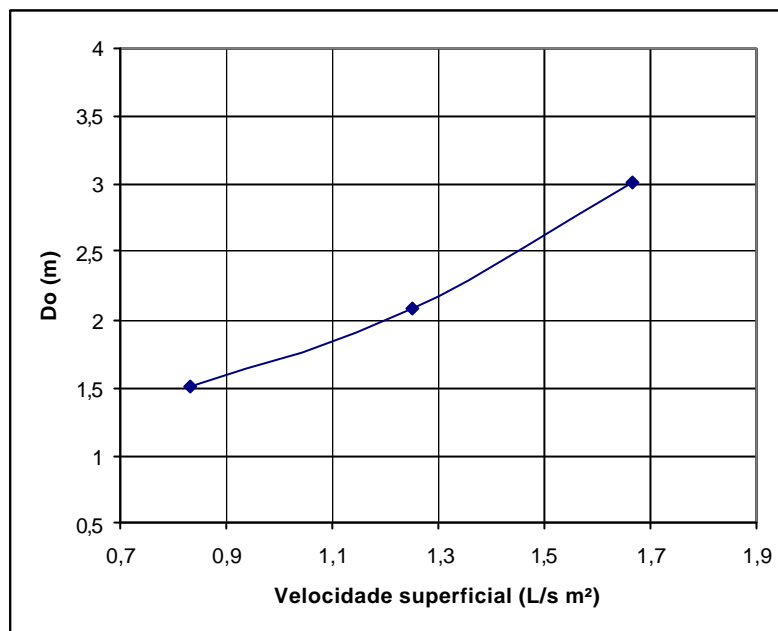
**Tabela 21:** Parâmetros de escalonamento para os corantes RR2 e RR141.

Corantes	Vazão (ml/min)	Velocidade superficial (L/s m <sup>2</sup> )	Velocidade superficial (L/h m <sup>2</sup> )	Velocidade superficial (V) (m/h)	No (mg/L)	K (L/mg h)	Do (m)
RR2	8	0,833	3000	3,0	9640,24	$1,03 \times 10^{-4}$	1,512
	12	1,250	4500	4,5	7992,75	$1,28 \times 10^{-4}$	2,077
	16	1,667	6000	6,0	7685,01	$1,03 \times 10^{-4}$	3,018
RR141	8	0,833	3000	3,0	22550,00	$6,51 \times 10^{-5}$	1,471
	12	1,250	4500	4,5	18096,61	$5,33 \times 10^{-5}$	0,994
	16	1,667	6000	6,0	15667,58	$3,16 \times 10^{-5}$	1,830

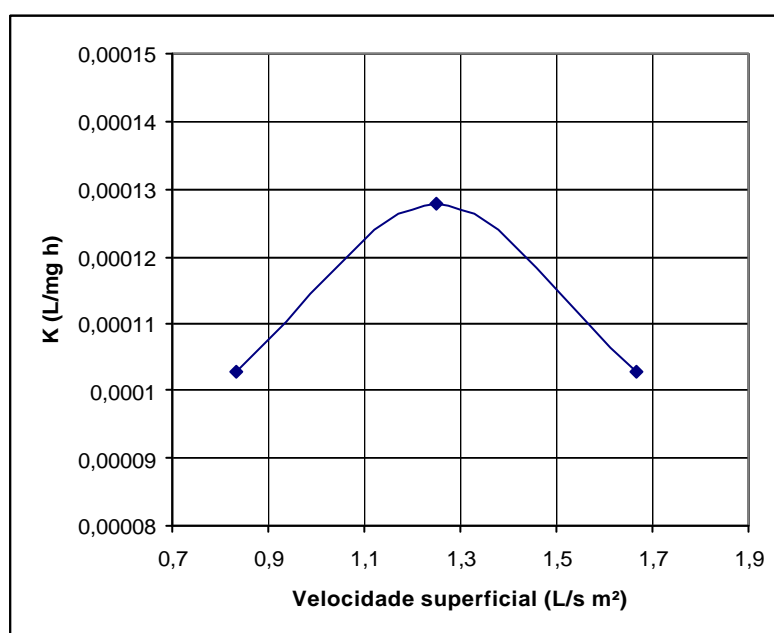
Os valores de  $N_0$ ,  $D_0$  e  $K$  são graficados versus a velocidade superficial em L/sm<sup>2</sup> e apresentados nas Figuras 37, 38 e 39 respectivamente para o corante RR2 e nas Figuras 40, 41 e 42 para o corante RR141.



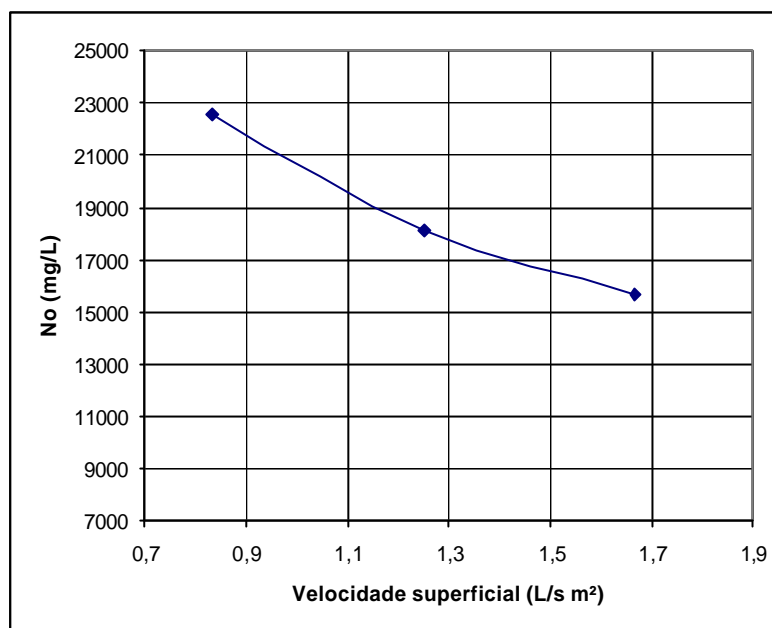
**Figura 37:** Gráfico de  $N_0$  versus a velocidade superficial para o corante RR2.



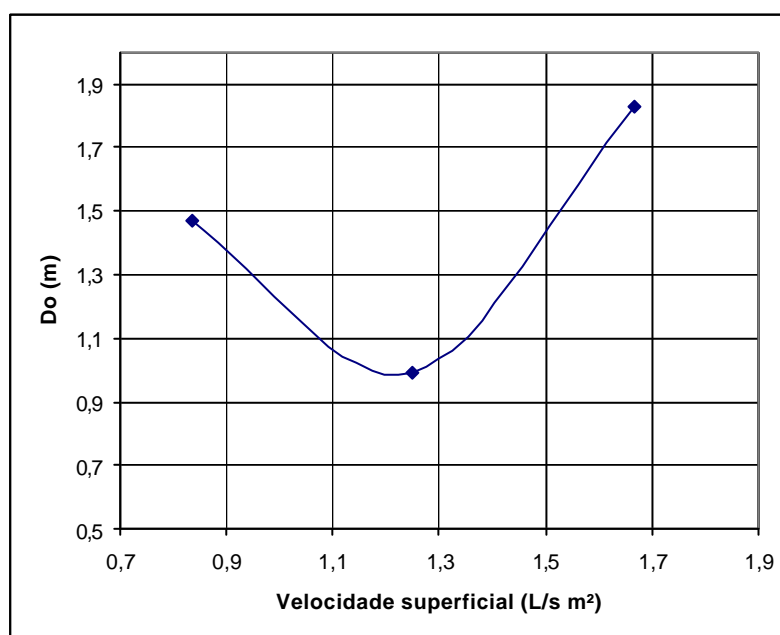
**Figura 38:** Gráfico de  $D_0$  versus a velocidade superficial para o corante RR2.



**Figura 39:** Gráfico de  $K$  versus a velocidade superficial para o corante RR2.

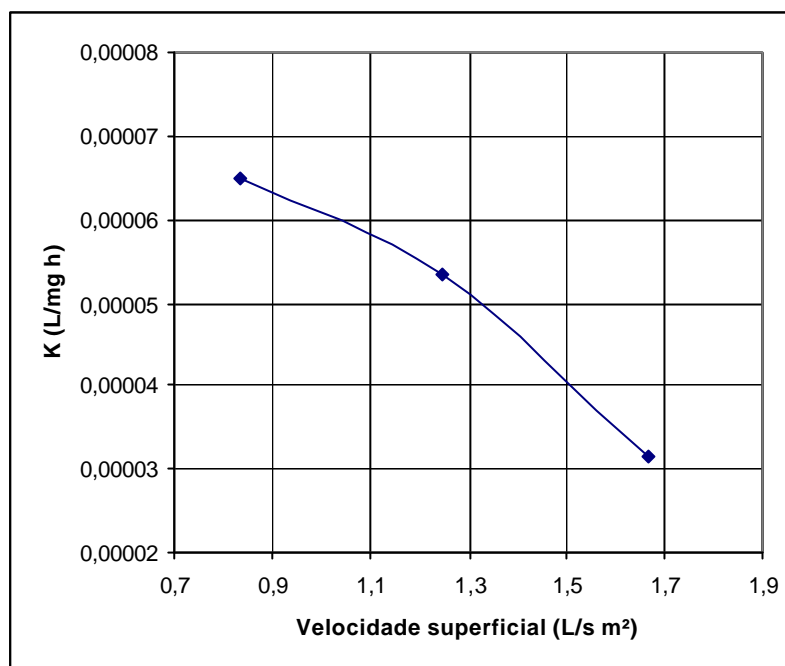


**Figura 40:** Gráfico de  $N_0$  versus a velocidade superficial para o corante RR141.



**Figura 41:** Gráfico de  $D_0$  versus a velocidade superficial para o corante RR141.





**Figura 42:** Gráfico de K versus a velocidade superficial para o corante RR141.

### 5.3.5.3 *Scale-up dos dados experimentais para o projeto das colunas de adsorção*

Para o projeto e construção das colunas de adsorção, são necessárias informações pertinentes ao processo de tratamento de efluentes e a disponibilidade de materiais e equipamentos. Será considerado para efeito de cálculo, a vazão de alimentação operacional das colunas (a qual é equivalente a aproximadamente 20% da vazão total de entrada do efluente na E.T.E), as dimensões geométricas do sistema, tais como o diâmetro e altura das colunas, a concentração do efluente de entrada e a velocidade superficial do efluente no interior da coluna. A Tabela 21 apresenta os dados referentes ao processo de adsorção em escala piloto.

**Tabela 22:** Parâmetros para o escalonamento das colunas de adsorção em escala real.

Diâmetro das colunas	2m
Altura das colunas	10 m
Vazão de entrada na E.T.E	40m <sup>3</sup> /h
Velocidade superficial (Vazão/Área da coluna)	3,35 L/sm <sup>2</sup>
Concentração de alimentação do corante RR2	500 mg/L
Concentração de alimentação do RR141	500 mg/L

Com o valor da velocidade superficial para um processo real (3,35 L/sm<sup>2</sup>) e com os gráficos apresentados pelas Figuras 37 a 42, são calculados os valores de capacidade adsortiva, comprimento de leito crítico e taxa de adsorção para uma planta real para os dois corantes estudados e, a partir destas informações, estimativas dos custos de operação das colunas poderão ser realizadas.

A Tabela 23 apresenta os valores de  $N_0$ ,  $D_0$  e  $K$  para os dois corantes reativos estudados em escala real obtidos conforme descrito anteriormente.

**Tabela 23:** Dados dos parâmetros  $N_0$ ,  $D_0$  e  $K$  para os corantes RR2 e RR141.

Corantes	$N_0$ (mg/L)	$K$ (L/mg h)	$D_0$ (m)
RR2	20058,187	0,00011775	10,636
RR141	26437,528	-0,00024668	18,548

A partir da equação 16, calcula-se o tempo de operação de cada coluna até a “concentração de breakthrough” ( $C/C_0=0,5$ ). Os valores obtidos para os corantes RR2 e RR141 são apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24:** Tempo de operação para colunas em escala real.

Corantes	Tempo de operação (h)
RR2	127 h
RR141	292 h

Obtendo-se o tempo de operação das colunas para cada corante adsorvido é possível obter o número de trocas de adsorventes nas colunas por ano, custo do adsorvente por ano, custo total do processo de adsorção, etc.

Se a coluna operar na remoção de corantes reativos bifuncionais como o RR141, o tempo de operação da coluna seria 2,3 vezes maior em relação aos corantes reativos monofuncionais.

## 6 CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes aos resultados da caracterização físico-química do lodo “in-natura” e do adsorvente, dos ensaios adsorptivos em batelada e em leito fixo na remoção de corantes reativos mono e bifuncionais, utilizando lodo termicamente e quimicamente ativado como adsorvente.

### 6.1 Caracterização do adsorvente

Os resultados deste trabalho mostraram, por meio das análises físico-químicas do lodo “in-natura”, que o mesmo apresenta baixo teor de umidade, aproximadamente 10% em base seca, e uma maior percentagem de sólidos voláteis quando ativado termicamente a 500°C quando comparado à ativação térmica a 200°C.

Quanto ao adsorvente proposto, o mesmo apresenta uma granulometria fina (0,223mm de diâmetro médio), estrutura porosa com área superficial (BET) de 137,6 m<sup>2</sup>/g, volume total dos poros de 2,763x10<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup>/g, volume dos microporos de 5,38x10<sup>-2</sup> e tamanho médio dos poros de 8,032 Å. O adsorvente apresenta elementos como Carbono, Oxigênio, Sódio, Manganês, Alumínio, Sílica, Fósforo, Potássio e Cálcio e elementos potencialmente tóxicos como Chumbo, Mercúrio e Cádmio, porém, em baixas concentrações, podendo ser disposto, se necessário, em aterros industriais sem causar danos ao meio ambiente. Não houve diferença textural do adsorvente analisado antes e após a remoção de corantes, porém, a análise quantitativa identificou aumento na porcentagem em peso de Oxigênio e Carbono indicando que o adsorvente removeu os corantes reativos estudados.

## 6.2 Ensaios em batelada

Quando os ensaios são conduzidos à temperatura de 25°C, o corante RR141 é mais facilmente adsorvido pelo adsorvente em relação ao adsorbato RR2. Isto se deve a diferentes estruturas químicas que ambos os corantes apresentam.

Quanto aos ensaios cinéticos, verifica-se que quando se adiciona Cloreto de Sódio ao adsorbato RR2 em diferentes concentrações, há uma redução na capacidade adsorviva do adsorvente para concentrações acima de 5% de Cloreto de Sódio adicionados à solução. Já para o corante RR141, a adição de NaCl aumentou a capacidade de adsorção no equilíbrio de 44,25 mg/g (1% em massa de NaCl) para 78,74 mg/g (10% em massa de NaCl).

Para ambos os corantes, a adição de Sulfato de Sódio não favoreceu significativamente a adsorção dos corantes em estudo, pois há uma menor quantidade de íons condutores presentes nos adsorbatos RR2 e RR141 na presença de 1, 5 e 10% de Sulfato de Sódio à solução.

O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para ambos os corantes estudados. Este modelo apresentou altos valores de coeficientes de correlação lineares ( $>0,98$ ).

Mediante realização dos ensaios de equilíbrio, foi possível concluir que a melhor condição experimental de adsorção para o corante RR2 foi à temperatura de 25°C na ausência completa de sais adicionados à solução e para o corante RR141, a melhor condição experimental foi a 25°C na presença de 10% em massa de Cloreto de Sódio à solução. Os resultados de  $q_m$  (mg/g) obtidos por ajuste de Langmuir foram de 53,48 mg/g e 78,74 mg/g, respectivamente.

Verificou-se a grande efetividade de remoção de cor do adsorvente para ambos os corantes estudados, onde a porcentagem de remoção para o corante RR2 e RR141

para as melhores condições adsorptivas, nas concentrações iniciais de 100 e 500 mg/L foi de 88,57% e 99,73% respectivamente para o corante RR2 e de 95,72% e 97,20% respectivamente para o corante RR141.

Avaliando os valores de entalpia de adsorção obtidos para ambos os corantes estudados, conclui-se que os processos adsorptivos são de natureza exotérmica e de caráter físico, apesar da cinética de Pseudo-Segunda ordem ter representado melhor os dados experimentais cinéticos para ambos os corantes estudados e deste modelo estar associado principalmente a ensaios adsorptivos de natureza química.

### **6.3 Ensaios em leito fixo**

Os resultados obtidos para as curvas de ruptura mostram que para um aumento na vazão de alimentação da coluna, o adsorvente irá saturar mais rapidamente; ou seja, o tempo de operação será menor e para diferentes alturas de leito, a saturação do leito é mais lento devido ao fato desta apresentar uma maior quantidade de adsorvente, aumentando assim, o tempo de operação da coluna. Os parâmetros determinados nos ensaios em contínuo podem ser utilizados para o projeto de colunas em escala de protótipo e industrial.

A capacidade de adsorção no equilíbrio aumentou com o aumento da altura de empacotamento da coluna de 15 para 30cm e não houve variações significativas com o aumento da vazão.

Mediante obtenção de parâmetros de escalonamento, foi possível concluir que se a coluna operar na remoção de corantes reativos bifuncionais como o RR141, o tempo de operação da coluna será 2,3 vezes maior em relação aos corantes reativos monofuncionais.

O adsorvente em questão apresenta-se como uma alternativa muito promissora na concepção de um processo ambientalmente correto, visando à redução do impacto ambiental da emissão de corantes pelas indústrias têxteis nos mananciais hídricos.

## 7 SUGESTÕES

Sugere-se para trabalhos futuros:

Determinar o potencial zeta do adsorvente bem como o ponto de carga zero ( $pH_{ZPC}$ ) para melhor elucidar o fenômeno de adsorção na presença de sais.

Avaliar parâmetros termodinâmicos como Energia Livre de Gibbs e Entropia determinando assim, a direção na qual processos físicos e químicos irão ocorrer.

Estudar a aplicação do processo de adsorção com o adsorvente proposto para outros tipos de corantes, de diferentes classes e de diferentes massas moleculares;

Estudar o processo de adsorção em colunas de leito fixo utilizando o adsorvente na forma de “pellets” (pelotas) evitando a grande perda de carga ocasionada devido à baixa granulometria do adsorvente;

Avaliar o adsorvente quanto à adsorção de corantes presentes em efluentes reais em colunas de leito fixo empacotadas com “pellets” do adsorvente proposto, caracterizando o efluente na entrada e na saída da coluna quanto aos sólidos totais, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, cor aparente, turbidez, pH, etc.



## 8 REFERENCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR – 7181. Solo - Análise Granulométrica. Método de Ensaio. Brasil, 1984.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR – 10004. Resíduos Sólidos - Classificação. Brasil, 2004.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma Experimental NBR – 10007. Amostragem de Resíduos Sólidos. Brasil, 2004.

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

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431–439, 2000.

AL-DEGS, Y.; et al. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALMEIDA, A.C.M.; PEDRO, R.J.; CORSO, C.R. Remoção de corante têxtil por turfa nativa através de adsorção em diferentes concentrações hidrogeniônicas. **Arq. Inst. Biol**, v.71, p.1-749, 2004.

ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. Lodo de Esgotos: Tratamento e disposição final. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR, v.6, 2001.

ANJANEYULU, Y.; CHARY N. S.; RAJ, D. S. S. D. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – A Review. **Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, p. 245–273, 2005.

ANLIKER, R. Color Chemistry and the Environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.1, p. 211-237, 1977.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. São paulo: Fundação Calouste Gulbenkian, v.2, 1984.

ATTIA, A. A.; RASHWAN, W. E.; KHEDR, S. A. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 128-136, 2006.

BANAT, I. M.; et al. Microbial Decolorization of Textile Dyecontaining Effluents: A Review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB, 1979.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRUNAUER, S. *et al.* On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CALVO, L. F.; OTERO M.; MORÁN, A.; GARCÍA, A. I. Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 143-148, 2002.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos sólidos industriais**. 2.ed. Rev. Ampl. São Paulo: 233p. 1993.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação. **Manual Técnico - P4230**. 32p. 1999.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v.41, p. 1979-1986, 2003.

CHEN, K. M.; CHU, H. C., Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 595-600, 2002.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, p. 408–416, 2006.

CHIOU, M.S.; LI, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 50, p. 1095–1105, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. 1. ed. São Paulo: Editora da USP, 1981.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 17 th Ed., Washington, D.C : APHA, 1989.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Resoluções do CONAMA: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, n.357, de 17/08/2005, Brasília, SEMA, 2005.

ELVERS, B.; HAWKINS, S.; RUSSEY, W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5<sup>th</sup> ed. v. A22, 651, 1993.

FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, p. 2043–2052, 2004.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. **Dissertação de Mestrado**. Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípio das operações unitárias**. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.

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

GALINDO C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 141, p. 47-56, 2001.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 71-78, 2000.

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.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, B120, p. 193–200, 2005.

HO.S.Y; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**. V. 34, p. 451-465, 1999.

HO, S.Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering journal**. V. 70, p. 115-124, 1998.

JAIN, A. K.; SUHAS; BHATNAGAR, A. Methylphenols Removal from Water by Low-Cost Adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 39–45, 2002.

JU, J. D. *et al.* Biosorption characteristics of reactive dye onto dried activated sludge. **Water Practice & Technology**, v. 1, n. 3, 2006.

KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI M.; SLORTI GIUSEPPE AND MORBIDELLI M. Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. **Computers Chem. Eng.**, v. 21, n. 6, p. 641- 660,1997.

KARGI, F.; CIKLA, S. Biosorption of zinc(II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 38, p. 705–710, 2006.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, p. 237–244, 2006.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KUSVURAN, E. *et al.* Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye. **Journal of Hazardous Materials**, B119, p. 109–116, 2005.

LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation process. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p. 175-184, 2001.

LIU, S. X. *et al.* Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 315–319, 2007.

MAZZER, C.; CAVALCANTI, O. A. Introdução à Gestão Ambiental de Resíduos. **Infarma**, v.16, n. 11-12, 2004.

McMULLAN, G. *et al.* Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 56, p. 81–87, 2001.

MENDES, M. R. Desenvolvimento de agregados leves a partir de subproduto da mineração de carvão e de lodo de estação de tratamento de efluentes de indústria têxtil. **Monografia (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais)**. Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

MORAIS, L. C. *et al.* Reactive Dyes Removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 979-988, 1999.

MOREIRA, A. H.; OLIVEIRA, R. M.; LIMA, P. S. D. Efeito da adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção. **Cerâmica**, v. 47, n. 303, 2001.

NEIL, J. M.; JEFF, C. H.; JOHN, R. H. Pollution effects of waste water sludge application to sandy soils with particular reference to the behavior of mercury. **Applied Geochemistry**, v. 12, p. 321-325, 1997.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Application of waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. **Water Research**, v. 37, p. 763–772, 2003.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes. **Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 255–261, 2004.

NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; RUIZ, G. A. Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, v. 37, p. 1065-1074, 1999.

OLIVEIRA, 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**, v. 50, p. 324-330, 2004.

ÓRFÃO, J. J. M. *et al.* Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 296, p. 480–489, 2006.

OTERO, M. *et al.* Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. **Biochemical Engineering Journal**, v.15, p. 59–68, 2003.

PAL, S. *et al.* Adsorption of cyanuric acid on activated carbon from aqueous solution: Effect of carbon surface modification and thermodynamic characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 303, p. 39–48, 2006.

PELEGRINI, R. *et al.* Eletrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **App. Cat B-Environment**, v. 22, p. 83-90, 1999.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEI, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

PERUZZO, L. C., ULSON DE SOUZA, A. A., GUELLI U. Souza, S. M. A. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. **Applied Mathematical Modelling**, Elsevier, v. 1, p.1-10, 2007.

PROCESSOS ADSORTIVOS. Cinética e Equilíbrio de Adsorção. Universidade Federal de Pernambuco. Laboratório de Engenharia Química, v. 9, p. 1-8, Disponível em: <[http://www.deq.ufpe.br/disciplinas/LEQ/vol9\\_Processos\\_adsortivos.pdf](http://www.deq.ufpe.br/disciplinas/LEQ/vol9_Processos_adsortivos.pdf)> . Acesso em: fev. 2007.

PRZEPIÓRSKI, J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, B135, p. 453-456, 2006.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 11, n. 4, p. 445-451, 1972.

RAMALHO, R. S. **Introduction to Wastewater Treatment Processes**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1983.

ROBINSON, T. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research**, v. 36, p. 2824-2830, 2002.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SERRANO, V. G.; GARCIA, A. M.; MANSILLA, A. E.; CALAHORRO, C. V. Adsorption of Mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. **Water Research**. v. 32, n. 1, p. 1-4, 1998.

SILVA, M. A. R. *et al.* Small hazardous waste generators in developing countries: use of stabilization/solidification process as an economic tool for metal wastewater treatment and appropriate sludge disposal. **Journal of Hazardous Materials**, Article in Press, 2007.

SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. **Dissertação de Mestrado**. Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

SOUZA, D.; MAI, D. T. Caracterização físico química do rejeito do tratamento de efluentes líquidos de indústrias têxteis. **Dynamis**, Blumenau, v. 2 p. 7-14, 1994.

SUN, G.; XINGJING, X. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 808-812, 1997.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO C.; KAUL, S. N. A comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2129–2136, 2001.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1980.

UEDA, A. C. *et al.* **Biotecnologia aplicada à indústria Têxtil**. Disponível em: <[http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc\\_eng\\_bioq\\_pos.htm](http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq_pos.htm)>. Acesso em: 28 fev. 2007.

ULSON DE SOUZA, A. A. *et al.* **Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluentes**. Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluentes. Patente INPI – RJ PI 0703182-3, 2007.

WANG, S. *et al.* The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 440–446, 2005.

WEBER, E. J.; ADAMS, R. Chemical and Sediment – Mediated Reduction of the Azo Dye Disperse Blue 79. **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 1163-1170, 1995.

WIBOWO, N. *et al.* Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**. Article in Press, 2006.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan. **Water Research**. v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.



YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 403–415, 2006.