



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

CAMPUS ERECHIM

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

DIRCE MORETTO

**APLICAÇÃO DE LODO DE ETA COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO
DO CORANTE AZUL DE METILENO**

ERECHIM – RS

2021

DIRCE MORETTO

**APLICAÇÃO DE LODO DE ETA COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO
DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado na
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof^a. Dra. Gean Delise L. P. Vargas
Coorientador: Prof^o. Dr. Eduardo P. Korf

ERECHIM-RS

2021

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Moretto, Dirce
APLICAÇÃO DE LODO DE ETA COMO ADSORVENTE PARA A
REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO / Dirce Moretto. --
2021.
54 f.:il.

Orientadora: Doutora Gean Delise Pasquali Vargas
Co-orientador: Doutor Eduardo Pavan Korf
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Erechim, RS, 2021.

1. Adsorção, azul de metileno.. I. Vargas, Gean
Delise Pasquali, orient. II. Korf, Eduardo Pavan,
co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul.
IV. Título.

DIRCE MORETTO

**APLICAÇÃO DE LODO DE ETA COMO ADSORVENTE PARA A
REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul -
UFFS - Campus Erechim, como requisito para a obtenção do título de bacharel em
Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof.^a Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Coorientador: Prof.^o Dr. Eduardo Pavan Korf

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado em 25/05/2021



Prof.^a Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas

UFFS - Erechim

Prof.^o Dr. Eduardo Pavan Korf

UFFS - Erechim

Prof. Dr. Paulo Afonso Hartmann

UFFS - Erechim

Prof.^a Dra. Adriana Dervanoski

UFFS - Erechim

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus, por ter me dado a vida com muita força e coragem para superar todas as dificuldades encontradas, especialmente durante a vida acadêmica, me encorajando a seguir com fé e persistência.

A Universidade Federal da Fronteira Sul, campus de Erechim, por me proporcionar ao longo do período condições para o desempenho da carreira acadêmica que tenho muito orgulho de estar concluindo este ciclo na instituição. Considero uma experiência incrível, uma transformação em minha vida e simplesmente a realização de um sonho.

A minha família, em especial aos meus pais, Dionísio e Margarete, por serem a base de toda a minha vida, sendo que apesar das dificuldades sempre me incentivarem a seguir o caminho do conhecimento e estudo.

Ao meu namorado, Jonas pela paciência, compartilhando comigo minhas alegrias, angústias, frustrações e se fazendo presente em tudo, mas principalmente pela compreensão imensurável durante estes anos de vida acadêmica, por saber a importância que tinha na minha vida.

Os meus orientadores, Professora GeanDelise Leal Pasquali Vargas e Professor Eduardo Pavan Korf, pela dedicação, empenho, apoio, amizade e pela confiança depositada no meu trabalho e na orientação da pesquisa. Além dos inúmeros esclarecimentos de dúvidas, sugestões de melhora, por não medir esforços para que tudo ocorresse da melhor maneira, sempre com muita paciência e com muito carinho e objetividade. Gratidão por ter orientadores como vocês.

Aos demais professores, em especial os do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária pelos ensinamentos e amizade durante a graduação. Aos professores das disciplinas TCC I e TCC II Marília Teresinha Hartmann e Paulo Afonso Hartmann pelos ensinamentos, disponibilidade e sugestões de melhora realizadas durante as aulas. À professora Adriana Dervanoski pela disponibilidade de participar da banca de avaliação desta pesquisa.

Aos amigos que conquistei durante a graduação, pelo apoio, pelos conselhos e pela amizade que formamos ao longo dessa caminhada. Aos colegas de laboratório Tainá, Gabriel e Suélen que sempre estavam me auxiliando na realização dos experimentos.

Enfim meu agradecimento a todos que de alguma forma contribuíram para a consolidação deste trabalho.

RESUMO

Entre os contaminantes que podem estar presentes em águas e efluentes, tem se destacado nas últimas décadas os corantes, pela sua vasta empregabilidade na indústria e pelo seu potencial nocivo ao meio ambiente; dentre os corantes sintéticos utilizados na indústria têxtil, encontra-se o azul de metileno. Assim o presente trabalho teve como objetivo investigar a possibilidade de aplicação de um adsorvente desenvolvido a partir de lodo proveniente de uma Estação de Tratamento de Água (ETA), usado na remoção do corante azul de metileno presente em efluente sintético. O adsorvente foi desenvolvido utilizando lodo de ETA, sendo produzido por processo de pirólise em três temperaturas (350, 450 e 550°C). O mesmo foi caracterizado quanto aos seus grupos funcionais superficiais por análise de infravermelho (FTIR), granulometria, pH, matéria orgânica e sólidos. A eficiência do material adsorvente foi determinada utilizando a molécula de azul de metileno. Também foi estudado a interferência de diferentes pHs e massa de adsorvente na remoção do corante. Sendo observado que a otimização da adsorção ocorreu em pHs alcalinos (12) e quando da utilização da maior massa de lodo calcinado (1g). As cinéticas de adsorção foram realizadas em quatro concentrações do contaminante (25, 50, 75 e 100 mgL⁻¹), sendo os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula avaliados para descrever o mecanismo de adsorção. O equilíbrio obtido nas cinéticas de adsorção foram em 750, 520, 520 e 240 minutos, respectivamente para as concentrações de 25, 50, 75 e 100 mgL⁻¹, onde se obteve-se uma remoção de 99% da concentração inicial do corante. As isotermas de adsorção foram realizadas em três temperaturas e ajustadas aos modelos de Freundlich e Langmuir. Para as temperaturas de 23 e 33°, os dados mostraram melhor ajuste para o modelo de Freundlich, sugerindo uma adsorção física e reversível, e para a temperatura de 43°C o modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou aos dados experimentais, sugerindo uma adsorção química a altas temperaturas. A alta remoção de corante mostra que a aplicação do lodo de ETA como adsorvente pode ser promissor para a remoção de corantes em efluentes têxteis.

Palavras – chave: Efluentes. Adsorvente. Corantes. Resíduos sólidos.

ABSTRACT

Among the contaminants that may be present in water and effluents, it has stood out in the last decades in dyes, due to its vast employability in the industry and its harmful potential to the environment; Among the synthetic dyes used in the textile industry, there is methylene blue. Thus, the present work aimed to investigate the possibility of applying an adsorbent developed from sludge from a Water Treatment Station (ETA), used to remove the methylene blue dye present in synthetic effluent. The adsorbent was developed using sludge from ETA, being produced by a pyrolysis process at three temperatures (350, 450 and 550 ° C). The same was used for its adapted surface groups by infrared analysis (FTIR), particle size, pH, organic matter and solids. The efficiency of the adsorbent material was provided using a methylene blue molecule. It was also studied the interference of different pHs and adsorbent mass in the removal of the dye. It is observed that the optimization of adsorption occurs at alkaline pHs (12) and when using the largest mass of calcined sludge (1 g). The adsorption kinetics were performed under four conditions of concentration of the contaminant (25, 50, 75 and 100 mg L⁻¹), being the mathematical models of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion necessary for the tests. The balance in the kinetic reactions were 750, 520, 520 and 240 minutes, respectively for the terms of 25, 50, 75 and 100 mg L⁻¹, where a removal of 99% of the initial concentration of the dye is obtained. The adsorption isotherms were made in three adjusted and adjusted to the models of Freundlich and Langmuir. For temperatures of 23 and 33 °, the data needed a better fit for the Freundlich model, suggesting a physical and reversible adsorption, and for the temperature of 43 ° C, the Langmuir model was the one that best suited the experimental data, suggesting chemical adsorption at high temperatures. The high dye removal shows that an application of ETA sludge as an adsorbent can be promising for the removal of dyes in textile effluents.

Keywords: Effluents. Adsorbent. Dyes. Solid waste.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização físico-química do lodo de ETA	27
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com os respectivos valores dos erros normalizados (SNEs) para a adsorção de azul de metileno nas concentrações 25, 50, 75 e 100 mg L ⁻¹	33
Tabela 3 - Remoção de corante azul de metileno em função da concentração inicial de contaminante	37
Tabela 4 - Parâmetros obtidos do modelo de difusão intrapartícula com os respectivos valores dos erros normalizados para a adsorção de azul de metileno nas concentrações de 25, 50, 75 e 100 mg L ⁻¹	38
Tabela 5 - Parâmetros isotérmicos dos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich com os respectivos valores da função erro para a adsorção de azul de metileno nas temperaturas de 23, 33 e 43 °C	45
Tabela 6 – Parâmetros termodinâmicos	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do corante azul de metileno	19
Figura 2 - Lodo calcinado a 350°C, em tempos de 30 (a), 60 (b) e 120(c) minutos.....	26
Figura 3 - Lodo calcinado a 450°C, em tempos de 30 (a), 60 (b) e 120(c) minutos.....	26
Figura 4 - Lodo calcinado a 550°C, em tempos de 30 (a), 60 (b) e 120(c) minutos.....	27
Figura 5 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do adsorvente de lodo de ETA ativado a temperatura de 550°C em 120 minutos	28
Figura 6 - Efeito do pH na remoção de azul de metileno utilizando o lodo calcinando a 350°C com tempo de exposição de 30, 60 e 120min (1g, 24°C, 150rpm, 24h).....	30
Figura 7- Efeito do pH na remoção de azul de metileno utilizando o lodo calcinando a 450°C com tempo de exposição de 30, 60 e 120min (1g, 24°C, 150rpm, 24h).....	30
Figura 8- Efeito do pH na remoção de azul de metileno utilizando o lodo calcinando a 550°C com tempo de exposição de 30, 60 e 120min (1g, 24°C, 150rpm, 24h).....	31
Figura 9 - Determinação da melhor massa de adsorvente para a remoção do azul, utilizando as proporções de massa de lodo calcinada de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0g.	32
Figura 10 - Cinética de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 25 mg L ⁻¹ ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	34
Figura 11 - Cinética de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 50 mg L ⁻¹ ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	35
Figura 12 - Cinética de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 75 mg L ⁻¹ ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	35
Figura 13 - Cinética de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 100 mg L ⁻¹ ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	36
Figura 14 - Dados cinéticos de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 25 mg L ⁻¹ ajustados ao modelo de difusão intrapartícula.	40
Figura 15 - Dados cinéticos de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 50 mg L ⁻¹ ajustados ao modelo de difusão intrapartícula.	41

- Figura 16** - Dados cinéticos de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 75mg L⁻¹ ajustados ao modelo de difusão intrapartícula. **Erro! Indicador não definido.**41
- Figura 17** - Dados cinéticos de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 100 mg L⁻¹ ajustados ao modelo de difusão intrapartícula. 42
- Figura 18** - Isoterma de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 23 °C, ajustada aos modelos de Langmuir e Freudlich. 43
- Figura 19** - Isoterma de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 33 °C, ajustada aos modelos de Langmuir e Freudlich. 44
- Figura 20** - Isoterma de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 43 °C, ajustada aos modelos de Langmuir e Freudlich. 44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 TRATAMENTO DA ÁGUA	15
3.2 LODO.....	16
3.2.1 Caracterização do lodo	16
3.2.2 Destinação e Aplicação do lodo	17
3.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	18
3.4 ADSORÇÃO	19
3.4.1 Tipos de interações	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	21
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	21
4.2.1 Determinação do Potencial Hidrogeniônico	21
4.2.2 Determinação da umidade	21
4.2.3 Determinação da matéria orgânica	22
4.3 EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO AZUL DE METILENO	22
4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO AZUL DE METILENO	23
4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.5.1 Tratamento térmico do lodo	23
4.5.2 Avaliação da capacidade adsortiva da massa de Lodo <i>in natura</i> e calcinado	23
4.5.3 Efeito do pH na adsorção com o lodo calcinado	24
4.5.3 Determinação do Equilíbrio de adsorção para o lodo calcinado	25
4.5.4 Isotermas de adsorção	25
4.5.5 Análise matemática dos dados	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1 TRATAMENTO TÉRMICO DO LODO.....	25
5.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO LODO IN NATURA	27
5.3 CARACTERÍSTICAS DO ADSORVENTE	27

5.4 INFLUÊNCIA DO PH E DA MASSA DE ADSORVENTE	29
5.5 ESTUDO CINÉTICO	33
5.6 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	43
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
REFERÊNCIAS.....	48
ANEXO I – EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA ESTIMAR OS PARÂMETROS CINÉTICOS E ISOTÉRMICOS DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM LODO DE ETA CALCINADO.....	53

1 INTRODUÇÃO

O processo de potabilidade da água bruta oriunda de mananciais ocorre normalmente em Estações de Tratamento de Águas (ETAs), gerando um subproduto conhecido como lodo e caracterizado como um resíduo sólido. Este lodo acaba por causar problema ambiental devido as grandes quantidades geradas, sendo muitas vezes disposto de maneira inadequada (OLIVEIRA,2016).

Os lodos gerados no processo são constituídos por inúmeras quantidades de substâncias contendo matéria orgânica, além de componentes indesejáveis e metais pesados (BITTENCOURT et al., 2017). Assim sua composição necessita ser estudada com o propósito de encontrar alternativas de reutilização, que reduzam a necessidade de disposição deste resíduo em aterros e que o tornem útil se possível em outros processos, dentre os potenciais usos que tem se levantado nos últimos anos esta possibilidade deste material ser utilizado como adsorvente na remoção de contaminantes presentes em efluentes e águas superficiais.

Entre as categorias de contaminantes que podem se fazer presentes em águas e efluentes, e que apresentam efeitos nocivos ao meio ambiente encontram-se os corantes, que podem ser de origem natural ou sintética. Sendo amplamente utilizados nas mais diversas áreas da indústria (têxtil, alimentícia, cosméticos, etc.)

De acordo com a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) do Ministério da Saúde nº 44 de 1977,esta define os corantes como uma mistura de substâncias com a capacidade de intensificar a cor de bebidas e alimentos. Com isso, estes corantes possuem várias classificações, sendo a principal de acordo com seu pH, podendo ser ácido ou básico. Ao se tratar especificamente do azul de metileno, este é caracterizado como um corante catiônico, ou seja, apresenta pH básico, facilitando a capacidade de reagir com inúmeras substâncias o que dificulta seu tratamento (GUARATI, 2000).

Em virtude dos diversos problemas encontrados no meio ambiente referente ao setor agroindustrial, destaca-se a presença de corantes sintéticos nos efluentes industriais, oriundos principalmente de indústrias têxteis, por apresentar estruturalmente maior estabilidade química ligado ao grupo amino, facilitando assim interações eletrostáticas em pH básico (LIMA et al., 2020). O lançamento indevido de corantes em corpos hídricos limita a passagem da radiação solar, reduzindo a atividade fotossintética

natural que por consequência causa um aumento da toxicidade nos ecossistemas, provocando alterações da flora aquática (HONORATO et al., 2015).

Neste sentido, a necessidade de realizar um tratamento adequado de efluentes com a presença de corantes é importante, a fim de assegurar a qualidade de vida da população e preservar os recursos hídricos. Diante do exposto, a busca por processos de tratamento de efluentes industriais capazes de reutilizar lodos produzidos em uma ETA são de extrema relevância. Dentre as possibilidades que podem ser avaliadas, destaca-se os processos de adsorção pela variedade de materiais presentes no lodo, bem como os fenômenos inerentes a este processo, que consistem em relacionar a área da superfície do sólido conhecido como adsorvente com a fase líquida ou gasosa conhecida como adsorvato (ALEGHAFOURI et al., 2015).

A maioria dos adsorventes aplicados neste tipo de processo são encontrados de maneira fácil no mercado industrial, apresentando baixo custo, o que torna o processo mais vantajoso (NASCIMENTO et al., 2014; LEAL et al., 2019). Entretanto, a possibilidade de reutilizar um resíduo ou subproduto do tratamento de águas, gerado em grandes volumes, responsável por um passivo ambiental e que onera a empresa geradora quando da sua disposição, torna os estudos relativos à sua reutilização deste material importantes e atrativos, além de contribuir pela carência de estudos neste ramo.

Neste contexto, o presente trabalho tem por finalidade avaliar a possibilidade de aplicação do lodo de uma estação de tratamento de água de abastecimento (ETA) que será tratado termicamente, para o desenvolvimento de adsorvente destinado ao tratamento de efluentes sintético contendo corante.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar a possibilidade do uso do lodo proveniente da estação de tratamento de águas (ETA) no desenvolvimento de adsorvente, aplicado na remoção do corante azul de metileno presente em efluentes sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho do lodo *in natura* na remoção de corante azul de metileno, em sistema de batelada;
- Realizar o processo de calcinação do lodo da ETA em diferentes temperaturas, afim de verificar se a calcinação afeta a capacidade adsortiva do lodo;
- Determinar a massa de lodo *in natura* e ou calcinado necessária para o processo de adsorção do contaminante;
- Obter através de ensaio cinético o tempo de equilíbrio de adsorção do contaminante presente no efluente sintético utilizando o lodo;
- Realizar ensaios para obtenção das isotermas de adsorção;
- Obter através de tratamento matemático dos dados experimentais os parâmetros termodinâmicos do processo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 TRATAMENTO DA ÁGUA

O processo convencional de transformação da água bruta em água potável abrange várias etapas físicas e químicas desde sua captação até sua distribuição, dentre elas: aeração, eliminação de impurezas grosseiras, cloração, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, correção de pH e fluoretação (DI BERNARDO et al., 2002).

Todas estas etapas estão envolvidas por processos de clarificação, onde são removidos os sólidos da água bruta, em seguida é realizada a desinfecção com a finalidade de inativar ou destruir organismos patogênicos capazes de transmitir doenças. Logo após é feito a aplicação de flúor para fortalecimento dos dentes e prevenção de caries e por fim, a estabilização química para controlar as incrustações e a corrosão nas tubulações (DI BERNARDO et. al., 2012)

Durante todo o processo de tornar potável águas captadas é utilizado diferentes componentes químicos, que estimulam a formação de resíduos que serão transportados por sedimentação, filtração, adsorção com óxidos ou hidróxidos ou até mesmo com carvão ativado (RICHTER, 2001). Esses resíduos são considerados lodos de ETAs oriundo das lavagens de filtros e dos decantadores, apresentando características distintas

entre eles, pois dependem das condições da água bruta, produtos químicos e sua dosagem aplicada (AMÂNCIO et al., 2017).

3.2 LODO

No Brasil a maioria destes lodos são destinados nas proximidades das estações de tratamento ou até mesmo em cursos de água sem nenhum tratamento, gerando questionamentos quanto os possíveis riscos à saúde pública e a vida aquática (OLIVEIRA,2016), o que mostra o descaso com meio ambiente, pois o destino adequado destes lodos seria em aterros sanitários, ou a busca por alternativas de aplicação em outros processos.

De acordo com NBR 10.004, estes lodos são classificados como resíduos sólidos e necessitam ser tratados e dispostos conforme estabelece os órgãos ambientais, e em caso de não cumprimento podem sofrer penalidades previstas na legislação.

Como todo processo industrial gera resíduos, as ETAs utilizam grande quantidade de produtos químicos que ao final de seus processos vão gerar compostos e grande quantidade de sólidos (OLIVEIRA,2016). Segundo ASSIS (2014), o lançamento do lodo sem tratamento em cursos de água, pode acarretar contaminações e alterações no corpo d'água, visto que, estes apresentam grandes concentrações de metais pesados, podem aumentar a concentração de sólidos totais elevando sua turbidez e alterar a demanda química de oxigênio, sendo estes os principais parâmetros de impactos negativos ao meio ambiente. Para que ocorra um gerenciamento adequado do lodo deve-se levar em consideração áreas disponíveis, instalações necessárias, tipo de transporte e mão de obra especializada (OLIVEIRA,2016).

Segundo BITTENCOURT et al. (2017), os lodos provenientes das estações de tratamento são constituídos por uma grande quantidade de matéria orgânica e nutrientes, mas também podem conter substâncias orgânicas e inorgânicas poluidoras podendo causar impactos negativos quando expostos a população humana, animais e meio ambiente, este resíduo apresenta propriedades complexas e demanda altos custos quanto a sua operação e destinação.

3.2.1 Caracterização do lodo

Para que a disposição ou utilização seja a mais adequada possível é necessária analisar alguns parâmetros físicos, químicos e biológico de caracterização dos lodos

provenientes de ETAs, afim de indicar a viabilidade dos possíveis usos. Dentre os parâmetros físicos destacam-se: concentração de sólidos, cor, textura, teor de umidade, granulometria, limite de liquidez, limite de plasticidade, massa específica, peso específico, retração, ruptura por cisalhamento e perda ao fogo; já quanto aos químicos: nitrogênio total, fósforo total, potássio, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito, cálcio, carbonato de cálcio, metais, radionuclídeos, matéria orgânica, coliformes totais e pH (DI BERNARDO et. al., 2011).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2011), o lodo proveniente de ETAs contém uma grande quantidade de sólidos em suspensão, incluindo: silte, argila, areia, óxidos metálicos hidratados, partículas coloidais floculadas e outros componentes referentes a coloração da água, além disso, pode conter organismos patogênicos, metais proveniente em coagulantes (alumínio e ferro), polímeros, permanganato de potássio, soda cáustica, cal, carvão ativado e entre outros aditivos. Esta composição faz com que o lodo tenha características distintas ao ser gerenciado e dificultando a realização de ações de reaproveitamento (DI BERNARDO et al., 2012).

3.2.2 Destinação e Aplicação do lodo

A maioria das ETAs dispõe seus resíduos em suas proximidades sem nenhum tratamento, acarretando no assoreamento, deterioração, impactos sobre a fauna e flora e saúde da população, já quando colocados em aterros causam aumento do volume de chorume produzido, e se lançados em corpos receptores o tamanho das partículas e a baixa na velocidade de escoamento do rio a jusante do lançamento levam a sedimentação sobre a camada bentônica. Isso influencia no crescimento e desenvolvimento das espécies aquáticas, além da elevada carga orgânica que contribui com o aumento das condições anaeróbias, degradando assim os corpos d'água e desrespeitando os aspectos legais (ASSIS,2014).

Normalmente sua destinação deveria ser os aterros sanitários, no entanto, várias pesquisas demonstram alternativas de aplicação em uso agrícola, biomassa para geração de energia, mistura para fabricação de materiais de construção e até mesmo submetido a incineração dependendo da quantidade, características físico-químicas e teor de sólidos presentes (BITTENCOURT et al, 2017). Sendo assim, o grande desafio é destinar adequadamente este resíduo, de maneira ambientalmente correta e economicamente

viável, a fim de transformá-lo em um produto que possa retornar ao ciclo produtivo (GODOY,2013).

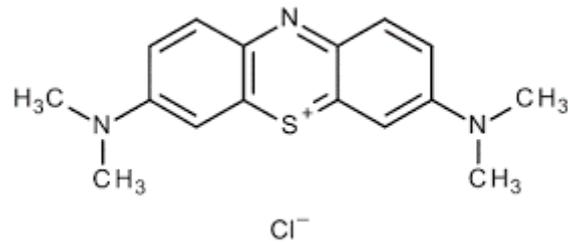
3.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS

Com o avanço da industrialização a quantidade de efluentes aumentou gradativamente causando impactos diretos ao meio ambiente com características distintas apresentando elevadas concentrações de matéria orgânica, graxas, óleos, corantes, turbidez, presença de metais e sólidos suspensos decorrente dos diversos ramos das indústrias (BELTRAME et al.,2016).

Esses efluentes são originados em decorrência da limpeza de reatores e tanques com composição heterogênea de acordo com a matéria-prima utilizada na linha de produção, podendo gerar compostos químicos afetando o ambiente aquático ao serem lançados em cursos d'água (PIZATO et al.,2017). Ao tratar-se da disponibilidade de água apenas 2,4 % é doce e apenas 0,02% está disponível em rios e lagos para consumo humano e animal, sendo que desde percentual grande parte encontra-se poluído por despejos de efluentes industriais sem tratamento (FORTES, 2020).

A contaminação da água e conseqüentemente a geração dos efluentes é decorrência de uma grande variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, dentre eles o corante azul de metileno (JORGE et al, 2015). Este apresenta resistência ao tratamento biológico e químico podendo produzir substâncias tóxicas em sua decomposição (OLIVEIRA, 2012). Além que ao realizar o tratamento para remoção de corantes presentes em efluentes é considerado mais complexo devido ao efeito causado no escurecimento da água e pela contaminação de moléculas que não fazem parte do ecossistema (LIMA et al, 2020).

O corante azul de metileno é classificado como um corante básico, possui estrutura molecular aromática heterocíclica, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar de $319,8 \text{ gmol}^{-1}$ (Figura 1). De acordo com Oliveira (2012), este corante é considerado um modelo para o estudo de remoção de contaminantes em soluções aquosas, além de muito empregado em indústrias por apresentar brilho, resistência e alta solubilidade aplicado para tingimento de algodão, seda e madeira.

Figura 1 - Estrutura química do corante azul de metileno

Fonte: Ramirez et al., (2017).

Diante disso, é necessário que as indústrias busquem maneiras para atender a legislação ambiental e investiguem tecnologias eficientes para o tratamento de seus efluentes decorrentes da geração, tratamento e eliminação dos compostos presentes em seus efluentes, em destaque para o processo de adsorção (MAILLER et al., 2016).

3.4 ADSORÇÃO

Com o crescimento dos problemas ambientais e os danos causados a saúde humana e animal decorrente dos resíduos industriais com a presença de contaminantes tóxicos têm levado as legislações ambientais a adotarem medidas mais exigentes com o intuito de buscar alternativas de baixo custo para o tratamento de água e efluentes. Dentre os principais métodos físico-químicos empregados, destacam-se, os processos adsorptivos, pela capacidade de remoção ou recuperação dos contaminantes presentes na composição do efluente (MAILLER et al., 2016).

Este processo tem chamado atenção de pesquisadores, devido aos resultados eficientes e pela vantagem econômica do mercado (LEAL et al., 2019). Além disso, o processo de adsorção produzidos por adsorventes alternativos de resíduos orgânicos tem se mostrado bem eficiente a fim de remover contaminantes em soluções de baixa complexidade (COSTA et al, 2015).

Essa técnica baseia-se em processos superficiais de transferência de massa entre o material sólido adsorvente e um fluido denominado de adsorvato, este fenômeno ocorre quando as partículas do fluido se agregam a superfície do sólido. Dessa maneira, as superfícies dos adsorventes são bastante porosas favorecendo a ocorrência do processo de adsorção (FOUST et al., 1982; METCALF; EDDY, 2003).

Diversos fatores podem influenciar no processo de adsorção, dentre eles destacam-se: a temperatura, área superficial específica, afinidade entre os grupos químicos e as condições de operação (MAILLER et al., 2016).

3.4.1 Tipos de interações

O processo de adsorção pode ser classificado em: adsorção química (quimissorção) ou adsorção física (fisissorção) dependendo do tipo de interação entre o adsorvente e as moléculas do fluido (NASCIMENTO et al., 2014).

Na adsorção química ocorre a formação de ligações iônicas, covalentes ou pela junção das duas, entre as valências da superfície do adsorvente com o composto adsorvido. Já na adsorção física atuam as forças de Van de Waals e as interações eletrostáticas podendo formar camadas de adsorbato na superfície do adsorvente, através de processo de separação podendo ser reversível (NASCIMENTO et al., 2014).

Com relação à eficiência do adsorvente para o processo de tratamento de resíduos, é importante avaliar a velocidade em que as substâncias são repelidas da fase líquida para a fase sólida, em relação às características físicas e químicas do adsorvente, adsorbato e do sistema (COELHO, VAZZOLER, LEAL, 2012; MAILLER et al., 2016).

A escolha de um adsorvente é uma fase importante diante das características físico-químicas que interferem no processo, dentre as mais utilizadas destaca-se: a alumina, zeólitas sintéticas, a sílica gel, o carvão ativado e diversos tipos de argilas, sendo considerados bons adsorventes por serem sólidos que apresentam elevadas áreas superficiais (RUTHVEN, 1984; ALEGHAFOURI et al., 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA)

O material adsorvente utilizado neste trabalho foi o lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA), localizada no município de Erechim, RS. O lodo da ETA tem em sua composição o polímero MAGNAFLOC LT-20, este polímero é do tipo poliácridamida, um polieletrólito não iônico, responsável por aumentar a densidade dos flocos, contribuindo para a realização da decantação de matérias sedimentáveis presentes

na água. O lodo foi coletado e levado ao Laboratório de Efluentes e Resíduos – LAER na Universidade Federal Fronteira Sul do Campus Erechim, onde ficou acondicionado em refrigeração (-80 °C), para que as propriedades físicas e químicas do mesmo não fossem afetadas até sua utilização.

O lodo foi submetido a análises físico-química afim de avaliar as características específicas do material e desta forma verificar seu potencial de uso. Os testes preliminares foram realizados em duplicatas, e o restante dos testes, a fim de garantir maior confiabilidade, foram realizados em triplicata.

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), os lodos provenientes das estações de tratamento de água são enquadrados como resíduos sólidos de Classe IIA não inertes e não perigoso e devem ser dispostos conforme critérios estabelecidos pela legislação.

A caracterização do lodo ocorreu no momento em que chegou ao laboratório, sendo que o pH foi determinado como neutro. Além disso, foram realizados testes como sólidos, umidade e presença de matéria orgânica. A metodologia utilizada para a determinação dos sólidos foi de acordo com o Método Gravimétrico (NBR 10664).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Os grupos funcionais do lodo calcinado foram determinados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) por meio de um espectrômetro (Shimatzu, IRTracer-100), sendo esta análise realizada na Central Analítica da UFFS-Campus Erechim.

4.2.1 Determinação do Potencial Hidrogeniônico

Foi pesado aproximadamente 10g das amostras de lodo e colocado em béqueres identificados, depois foi adicionado 25mL de água destilada. Em seguida, a amostra foi agitada com bastão de vidro e deixada em repouso. Logo após realizou-se a leitura do pH.

4.2.2 Determinação da umidade

Foram pesadas aproximadamente 5g das amostras de lodo em balança analítica e colocadas em béqueres identificados e pesados com antecedência, com isso obteve-se o peso do cadinho de porcelana com a amostra e sem a amostra. Em seguida, as amostras foram encaminhadas a estufa com temperatura entre 60- 65°C por um período de 16 horas. Ao retirar da estufa, as amostras foram colocadas no dessecador para resfriamento até temperatura ambiente e foram pesados, obtendo o peso do cadinho mais a amostra de lodo. Com a Equação 1 foi possível determinar a umidade das amostras:

$$\% \text{Umidade} = (100 \times (P_1 - P_2)) / P_1 \quad (1)$$

Sendo que:

P_1 = peso da amostra natural (peso do cadinho sem amostra - peso do cadinho com amostra)

P_2 = peso da amostra seca (peso do cadinho com amostra seca - peso do cadinho sem amostra).

4.2.3 Determinação da matéria orgânica

Para a determinação da matéria orgânica foi utilizado o mesmo cadinho para determinação da umidade baseado no método da perda por ignição proposta por KIEHL (1985). Para isso, o cadinho com amostras seca foi novamente levado a estufa a uma faixa de temperatura 100-105°C, por 3 horas. Após isso, foi retirada da estufa, resfriado e pesado, resultando em um valor de P_1 , em seguida foi levada para o forno mufla com temperatura de 550°C por uma hora, resfriada e pesada, obtendo P_2 . Sendo assim, a matéria orgânica foi calculada pela Equação 2:

$$\% \text{ Matéria orgânica total} = ((P_1 - P_2) \times (100 - \% \text{ umidade})) / 5 \quad (2)$$

Sendo:

P_1 = tara + amostra

P_2 = amostra a 550°C - peso do cadinho

4.3 EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO AZUL DE METILENO

Com o intuito de determinar inicialmente, as melhores condições experimentais do processo de adsorção para o corante azul de metileno, preparou-se um efluente

sintético diluindo o azul de metileno (PA 99%) em água destilada, nas concentrações de 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹, a qual 100 mg L⁻¹ foi fixada como a maior concentração de estudo.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO AZUL DE METILENO

As concentrações iniciais e finais do adsorbato foram realizadas pelo método espectrofotométrico direto UV-VIS. O espectrofotômetro é equipado com sistema óptico e lâmpadas de Tungstênio, Halogênio e Deutério (Nova instruments, serie 1800). A máxima absorção para o azul de metileno foi obtida através da leitura das amostras no comprimento de onda de 665 nm. Para correlacionar a absorbância com a concentração do corante, uma curva de calibração foi construída, com 13 pontos e concentrações variando de 10 a 120 ± 5 mg L⁻¹. Para todas as análises, foram feitas triplicatas de cada amostra e uma média aritmética das absorbâncias foi usada para calcular a concentração.

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.5.1 Tratamento térmico do Lodo

O tratamento térmico do lodo é importante para garantir sua eficiência nos processos de estabilização e desidratação, além de reduzir o número de microrganismos patogênicos presentes no mesmo, dessa maneira o aquecimento representa diminuição de custos nas próximas etapas (MULLER, 2001). Durante o processo de tratamento há aumento da área superficial, pois o aquecimento remove os sólidos voláteis e gases presentes, restando somente os sólidos fixos (PEREIRA, 2015).

A pirólise consiste no tratamento térmico de materiais para a produção de adsorventes, os quais são submetidos a temperaturas superiores a 300°C (CASANOVA, 2018). Com o objetivo de aumento da área superficial do material adsorvente, o lodo obtido da ETA foi exposto a diferentes temperaturas, sendo elas, 350, 450 e 550 °C, em tempos de exposição de 30, 60 e 120 minutos com a utilização de forno mufla.

Após a ativação foram realizados ensaios de adsorção, a fim de avaliar o comportamento do lodo calcinado na remoção do contaminante presente nas amostras do efluente sintético.

4.5.2 Avaliação da capacidade adsortiva da massa de Lodo *in natura* e Calcinado

Como previsto, foi realizado teste preliminar com o lodo *in natura*, seco em estufa a 105°C durante um período de 24 horas, o qual foi submetido a um ensaio cinético. Onde a massa de 1 g de lodo seco foi colocada em contato com uma solução de concentração de 100 mg L⁻¹ de azul de metileno em erlemmeyers, logo após foi posto em um agitador orbital, em temperatura ambiente de 24°C ± 1, com agitação de 150 rpm.

Para a realização dos ensaios de verificação da capacidade adsortiva do lodo calcinado, foi utilizado o sistema em batelada, onde erlemmeyers contendo 100 mL de efluente foram colocados em contato com a massa de lodo pré-definida, em temperatura ambiente, com agitação de 150 rpm em agitador orbital a temperatura de 24°C ± 1,0. As massas de lodo que foram avaliadas são: 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 g. Para avaliar o efeito da massa foi escolhido três amostras de lodo calcinados, nas respectivas temperaturas (350, 450 e 550°C), essas massas foram testadas para verificar qual foi a mais adequada para iniciar os testes cinéticos. Sendo que todas as temperaturas apresentaram melhor resultado de adsorção em 120 minutos com pH 8.

4.5.3 Efeito do pH na adsorção com o Lodo Calcinado

As cinéticas de adsorção foram realizadas mediante ensaios das melhores condições, na qual a eficiência do processo foi maior. Para isso, uma condição necessária é o pH, onde após verificação do melhor valor para a adsorção, o mesmo foi fixado. Nesta etapa do processo também foi determinado qual lodo calcinado foi mais eficaz na remoção do contaminante. Para tal fim, foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL, 100 mL de efluente sintético contendo azul de metileno, em uma concentração de 100,0 ± 5,0 mgL⁻¹ e uma quantidade lodo calcinado igual a 1,0 g, nas diferentes temperaturas e tempos de calcinação.

Os pHs foram ajustados para os valores de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 pela adição de soluções de NaOH e de HCl 0,5 M. Os ensaios foram realizados em duplicata e os erlenmeyers foram postos sob agitação de 150 rpm em shaker durante 24 horas. Após este período a concentração do azul de metileno foi determinada pelo Método Fotométrico Direto, descrito no Anexo II (APHA, 1995) livre de possíveis interferências do pH. Com esta quantificação se estimou a porcentagem de remoção para cada pH analisado.

4.5.3 Determinação do Equilíbrio de adsorção para o Lodo Calcinado

Foram realizados ensaios cinéticos de adsorção com o lodo calcinado, em pH 8, 1,5 g de lodo, utilizando um volume de 100 mL de efluente sintético contendo o corante em erlenmeyers de 125 mL, com agitação de 150 rpm, e temperatura de 24 °C, sendo retiradas periodicamente amostras de efluente sintético contendo o azul de metileno, afim de verificar a remoção do contaminante após processo adsorptivo e assim se obter o tempo de equilíbrio do sistema (750 minutos), em que a massa de adsorvente utilizada deixa de ter capacidade de remover o contaminante. Quatro concentrações de corante foram avaliadas neste estudo (25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹). Uma alíquota de 1 mL foi coletada em intervalos de tempo regulares para posterior leitura no espectrofotômetro.

4.5.4 Isotermas de adsorção

Após a definição do tempo de equilíbrio do sistema (180 minutos), foram realizados ensaios de adsorção utilizando 1,5 g do lodo calcinado a 450 °C, em pH 8, com agitação de 150 rpm em diferentes temperaturas (23, 33, 43 °C), afim de verificar a influência da temperatura no processo e assim obter os parâmetros termodinâmicos do sistema. Para esta avaliação foram utilizadas as seguintes concentrações do corante azul de metileno: 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 mg L⁻¹.

4.4.5 Análise matemática dos dados

Após a realização dos ensaios, os dados experimentais obtidos foram tratados utilizando modelos matemáticos não lineares de equilíbrio de adsorção, de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, a fim de se obter a determinação dos parâmetros cinéticos referentes ao processo de adsorção do lodo para tratamento de efluentes. Sendo que os resultados do planejamento experimental foram obtidos através da metodologia de planejamento e análise de experimentos do software Statistica 12.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TRATAMENTO TÉRMICO DO LODO

Para o processo de tratamento térmico do lodo utilizou-se o processo de pirólise. A pirólise é um processo térmico, ou seja, uma termoconversão. A termoconversão

implica na ruptura da ligação carbono-carbono e na formação das ligações carbono-oxigênio. Além de ser um processo de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono (HUANG, et al., 2015). Esta parcela reduzida a carbono é responsável pela capacidade adsortiva de um resíduo termo-ativado. Neste estudo, a calcinação do lodo foi realizada em três temperaturas diferentes: 350, 450 e 550°C. Nas Figuras 2, 3 e 4, abaixo, pode-se observar o lodo calcinado a 350, 450 e 550°C, respectivamente.

Figura 2 - Lodo calcinado a 350°C, em tempos de 30 (a), 60 (b) e 120(c) minutos.

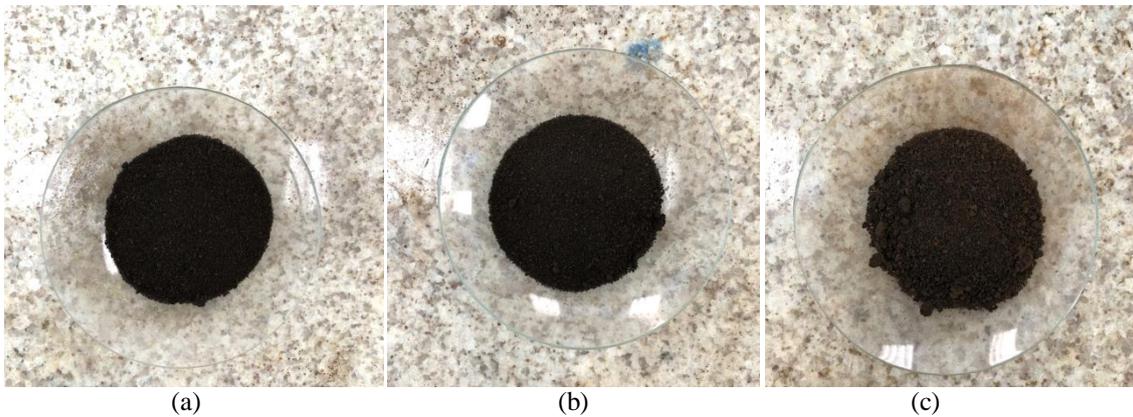


Figura 3 - Lodo calcinado a 450°C, em tempos de 30 (a), 60 (b) e 120(c) minutos.

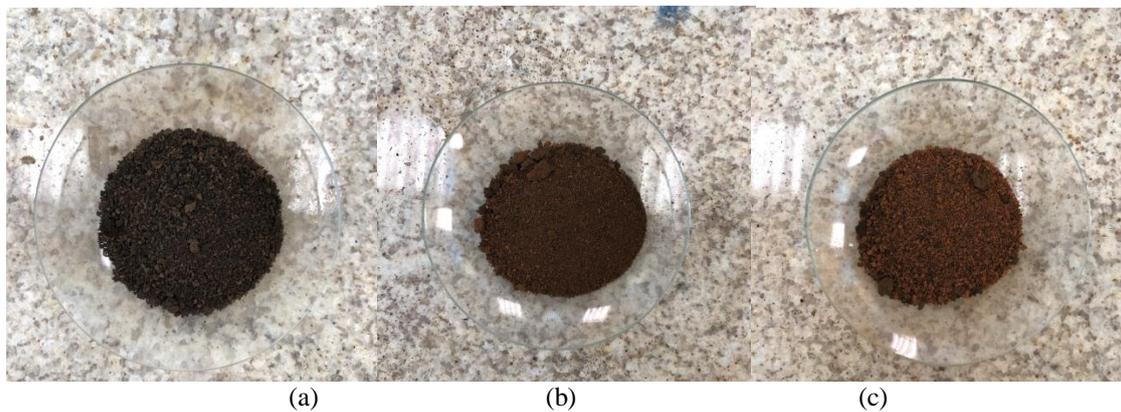
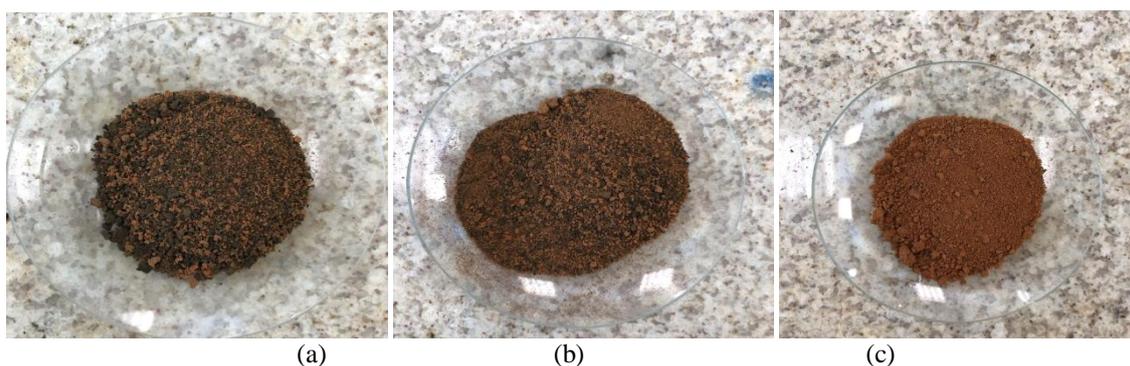


Figura 4 - Lodo calcinado a 550°C, em tempos de 30 (a), 60 (b) e 120(c) minutos.



5.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO LODO IN NATURA

Para avaliar a capacidade adsortiva do lodo *in natura*, o mesmo foi submetido a um ensaio experimental sendo exposto a concentração de 100 mgL⁻¹ do corante azul de metileno. O ensaio foi conduzido a temperatura ambiente e a uma agitação constante de 150 rpm. Com este ensaio ficou evidenciado que o lodo em sua forma natural não possui capacidade adsortiva. Portanto, nos ensaios posteriores serão utilizadas amostras de lodo calcinadas.

5.3 CARACTERÍSTICAS DO LODO *IN NATURAE* DO ADSORVENTE

O lodo de ETA foi caracterizado quanto a granulometria, pH, umidade, presença de matéria orgânica, e percentual de sólidos (totais, fixos e voláteis). Na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização físico-química do lodo *in natura*. Para o material adsorvente calcinado produzido a 450 °C por 120 minutos em forno mufla foram realizadas as análises de granulometria e FTIR.

Tabela 1 - Caracterização físico-química do lodo de ETA *in natura*

Características físico-químicas do lodo de ETA	
Granulometria (µm)*	212
pH	7,50
Umidade (%)	70,98
Matéria orgânica total (%)	24,02
Sólidos Totais (%)	72,02
Sólidos Fixos (%)	74,51
Sólidos Voláteis (%)	2,48

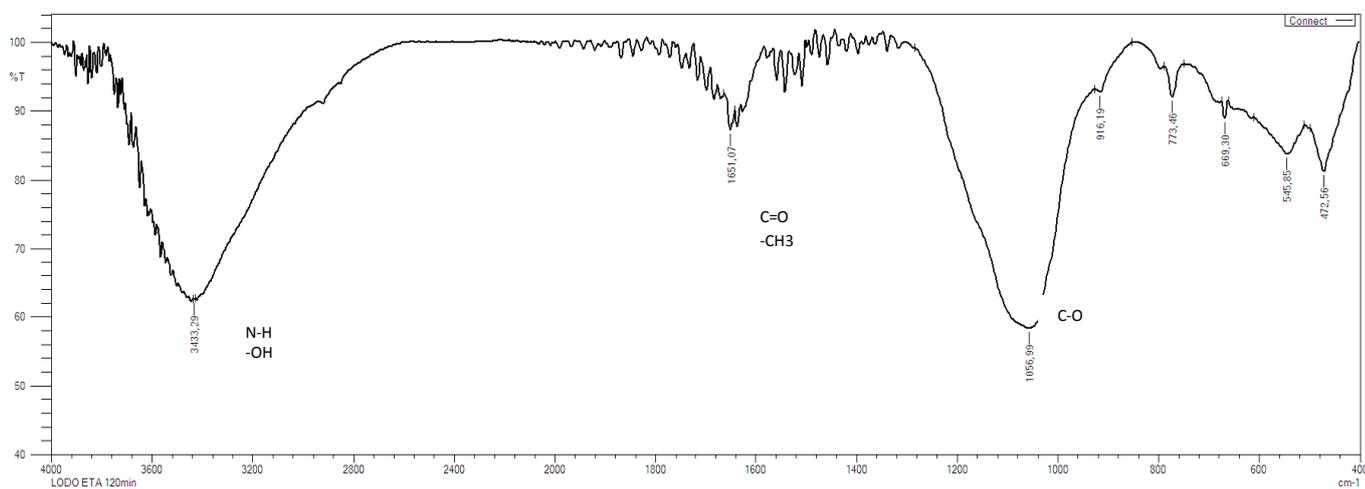
* Análise realizada apenas no adsorvente calcinado a 450 °C por 120 minutos.

O pH do adsorvente se caracterizou como neutro para básico com o valor de 7,50.

Já para o material adsorvente produzido a partir do lodo de ETA que foi calcinado a 450 °C por 120 minutos foi realizada a análise de infravermelho, para verificar os possíveis grupos funcionais produzidos a partir do tratamento térmico, estes grupos foram determinados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

As propriedades químicas dos carvões produzidos definem a capacidade de adsorção. A análise de FTIR foi realizada na faixa de infravermelho de 4500 a 375 cm^{-1} . A Figura 5, a seguir apresenta os grupos funcionais da superfície de carbono ativado identificados pelo espectro do FTIR.

Figura 5 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do adsorvente de lodo de ETA ativado a temperatura de 450°C em 120 minutos



Como pode ser visto no gráfico, em 3420 cm^{-1} ocorre um estiramento que pode ser atribuído ao grupamento hidroxila conforme aponta Costa et al. (2015). A banda intensa a 3420 cm^{-1} também indica a presença de grupos alcoólicos, e fenólicos (ODA, 2017). Tang et al. (2019) diz que o grupo hidroxila pode ser encontrados numa região de $3800\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$. Também pode-se observar absorções na faixa de $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$, corroborando com a capacidade adsorptivas do grupamento amino e hidroxila (TANG et al., 2019). Então pode-se prever a presença do grupamento amino devido a origem do adsorvente.

Pode-se perceber também a presença de ácidos carboxílicos nas bandas entre $1800\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, confirmando o estiramento do $\text{C}=\text{O}$, onde o pico é observado representa vibrações de estiramento de $\text{C}=\text{O}$, sendo assim o pico que se apresenta em

1651 cm^{-1} indicando a presença do grupo funcional. A presença de radicais com CH_3 é notada nos picos estreitos em torno de 1651 cm^{-1} na amostra. Além disso a banda baixa na região de região de 1000-1300 cm^{-1} , 1056, indicando a presença de grupos de C-O. De acordo com Oda (2017), esse comportamento é esperado em lodos brutos, e geralmente os grupos funcionais se comportam de maneira similar (ODA, 2017; KULMAN, 2019).

Os grupos funcionais ácidos presentes na superfície do carbono potencializam a adsorção do corante (LUO et al., 2019). A presença do grupo amino e hidroxila também possuem características adsorptivas (TANG, et al., 2019) corroborando para os resultados obtidos na adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA, como veremos nos resultados a seguir.

5.4 INFLUÊNCIA DO pH E DA MASSA DE ADSORVENTE

De acordo com Tang et al. (2019), o pH de uma solução aquosa é um dos fatores mais significativos e que merece ser considerado em um estudo envolvendo adsorção. Visto que o pH regula as características de sorção dos carbonos do sítio ativo do adsorvente, podendo alterar a carga superficial e a especificidade do soluto. Sabendo-se disso o pH foi monitorado durante os ensaios.

Nas Figuras 6, 7 e 8 são apresentados os resultados de remoção de azul de metileno em função do pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12), utilizando as diferentes amostras de lodo calcinadas como adsorvente.

Figura 6 - Efeito do pH na remoção de azul de metileno utilizando o lodo calcinando a 350°C com tempo de exposição de 30, 60 e 120min (1g, 24°C, 150rpm, 24h).

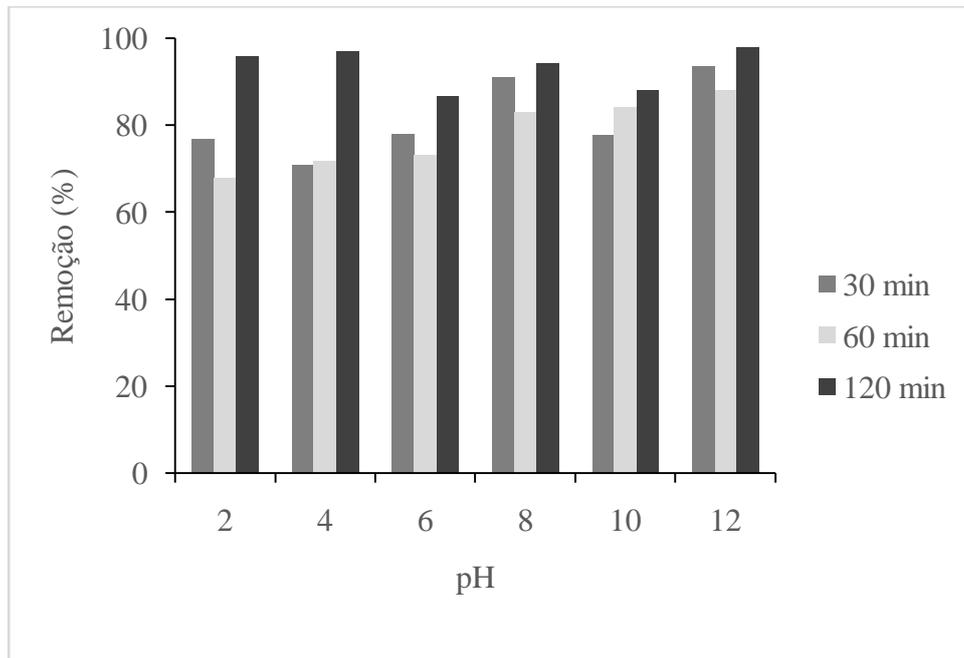


Figura 7- Efeito do pH na remoção de azul de metileno utilizando o lodo calcinando a 450°C com tempo de exposição de 30, 60 e 120min (1 g, 24°C, 150rpm, 24h).

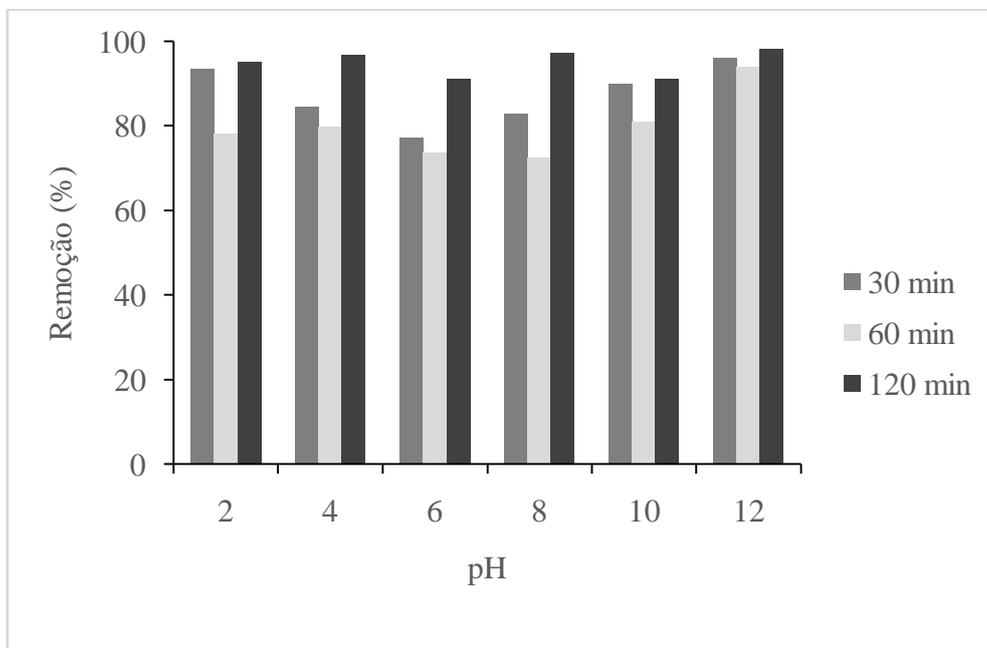
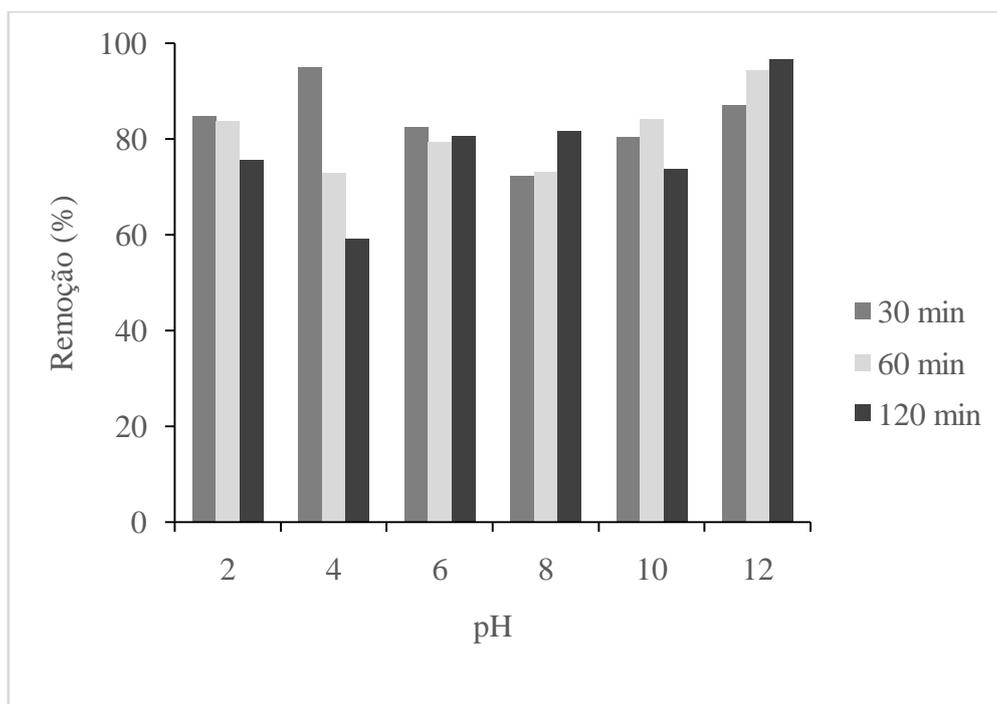


Figura 8- Efeito do pH na remoção de azul de metileno utilizando o lodo calcinando a 550°C com tempo de exposição de 30, 60 e 120min (1g, 24°C, 150rpm, 24h).



O pH inicial da solução de azul de metileno foi variado do mais ácido (pH 2) até alcalino (pH 12) a fim de observar em qual condição o adsorvente consegue o maior grau de eficiência na remoção do corante. Nas três amostras de lodo calcinado que se avaliou o efeito do pH, notou-se que para a amostra 1 (350°C) as melhores remoções ocorreram no tempo de 120 minutos, em diferentes pH. O mesmo ocorre para a amostra calcinada a 450°C. Para a amostra calcinada a 550°C os melhores resultados ocorrem no tempo de 30 minutos para o pH 4 e no tempo de 120 minutos para o pH 12.

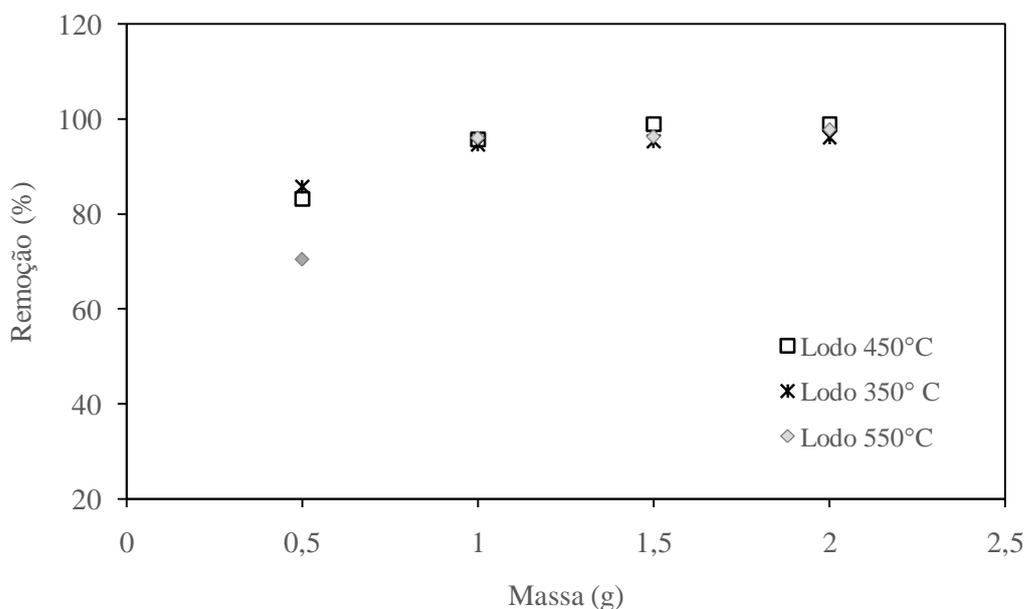
Embora há essa variação, de modo geral, o valor da adsorção no meio ácido é menos efetiva do que em meio alcalino, chegando a até aproximadamente 73% em meio ácido em comparativo com valores próximo de 100% para o meio alcalino, observado em todas as amostras em pH (12). Verificou-se então que o aumento de pH aumenta a capacidade de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA.

O mesmo foi observado por LIMA et al.(2020), ao estudar a adsorção do mesmo contaminante em hidrocarvão de resíduos têxteis. O aumento da adsorção em pH elevado pode ser atribuído à desprotonação de grupos carboxílicos (-COOH-). A presença deste grupo funcional pode ser confirmada com a análise FTIR, corroborando para o aumento da adsorção na superfície a desprotonação causada pelo pH elevado. A

desprotonação dos ácidos carboxílicos geram interações eletrostáticas entre as moléculas de corante carregadas positivamente e a superfície negativamente carregada do adsorvente (QUIAN et al., 2018). Entretanto deve-se ressaltar que a utilização de um meio bastante alcalino a nível de aplicação industrial acarretaria em um custo adicional ao processo, assim como os resultados obtidos em pH 8, tiveram um bom desempenho na remoção do corante este pH foi o utilizado nos demais ensaios de adsorção.

Foi realizado o teste de massa calcinada para avaliar a remoção do azul de metileno presente no efluente sintético. Pode se observar na Figura9, abaixo os resultados do teste de massa, utilizando 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g de adsorvente.

Figura 9 - Determinação da melhor massa de adsorvente para a remoção do azul, utilizando as proporções de massa de lodo calcinado de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0g.



De acordo com a Figura 9 os maiores percentuais de remoção (aproximadamente 100 %) foram obtidos nos ensaios realizados com a maior massa de adsorvente, utilizando 1,5 g de massa de lodo calcinado. Esse resultado também foi obtido por Kulman (2019) ao estudar adsorvente de lodo de ETA na remoção de azul de metileno em 120 minutos de tempo de agitação.

Com os resultados de interferência do pH e da massa de lodo calcinado na remoção do poluente da fase líquida, determinou-se que a massa do adsorvente seria fixada em 1,5 g, pH dos ensaios fixado em 8 e para o lodo calcinado a 450 °C em tempo

de 120 minutos, sendo estes os melhores resultados dos ensaios preliminares, para posterior estudo da cinética de adsorção do corante.

5.5 ESTUDO CINÉTICO

Com o tempo de equilíbrio de 180 minutos para as concentrações 25, 50 75 e 100 mgL⁻¹, utilizando 1,5 g de adsorvente, a 150 rpm e temperatura de 24 °C foi realizado o estudo cinético, a fim de entender os mecanismos de transferência de massa que controlam a sorção de azul de metileno na superfície ativa do lodo de ETA (calcinado a 450 °C, por 120 minutos). Para tanto, foram utilizados dois modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os dois modelos se ajustaram bem aos dados experimentais.

Os parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com os respectivos valores dos erros normalizados (SNEs) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para a adsorção de azul de metileno nas concentrações 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹ em temperatura de 24 °C, 150 rpm, pH 8 e 1,5 g de adsorvente.

	ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Concentração do azul de metileno 25mg L ⁻¹					
<i>q_{exp}</i> : 1,65 mg g ⁻¹					
Pseudo-primeira ordem					
q_e(mg g⁻¹)	1,51	1,42	1,33	1,46	1,51
K₁ (min⁻¹)	0,02505	0,03699	0,04842	0,03978	0,02508
SNE	4,2101	3,8131	4,4435	3,9073	4,2052
Pseudo-segunda ordem					
q_e(mg g⁻¹)	1,77	1,67	1,56	1,71	1,74
K₂ (min⁻¹)	0,01736	0,02386	0,03164	0,02215	0,01893
SNE	4,1891	3,9284	4,7225	3,8637	3,9974
Concentração do azul de metileno 50 mg L ⁻¹					
<i>q_{exp}</i> : 3,52 mg g ⁻¹					
Pseudo-primeira ordem					
q_e(mg g⁻¹)	3,42	3,11	2,02	3,31	3,60
K₁ (min⁻¹)	0,00646	0,01081	0,05254	0,00744	0,00646
SNE	3,1519	3,1783	4,6833	3,1849	3,1928
Pseudo-segunda ordem					
q_e(mg g⁻¹)	4,19	3,38	2,44	4,14	4,15
K₂ (min⁻¹)	0,002	0,00515	0,02057	0,00196	0,00195
SNE	3,4906	3,4659	4,5194	3,5090	3,5075
Concentração do azul de metileno 75 mg L ⁻¹					

$q_{\text{exp}}: 5,02 \text{ mg g}^{-1}$					
Pseudo-primeira ordem					
$q_e(\text{mg g}^{-1})$	5,18	4,87	3,96	5,07	5,22
$K_1(\text{min}^{-1})$	0,0061	0,0075	0,0139	0,0072	0,0060
SNE	3,2754	3,2899	4,8389	3,2444	3,2694
Pseudo-segunda ordem					
$q_e(\text{mg g}^{-1})$	6,62	5,81	5,01	6,31	6,58
$K_2(\text{min}^{-1})$	0,0009	0,00149	0,00251	0,00114	0,00093
SNE	3,8573	3,9384	4,8418	3,7546	3,8242

Concentração do azul de metileno 100 mg L^{-1}					
$q_{\text{exp}}: 6,74 \text{ mg g}^{-1}$					
Pseudo-primeira ordem					
$q_e(\text{mg g}^{-1})$	6,60	6,19	4,51	6,69	6,85
$K_1(\text{min}^{-1})$	0,00625	0,00846	0,0315	0,00675	0,00556
SNE	2,9733	2,9830	4,7579	2,9539	3,0126
Pseudo-segunda ordem					
$q_e(\text{mg g}^{-1})$	7,93	6,95	5,32	7,56	8,38
$K_2(\text{min}^{-1})$	0,00091	0,00174	0,0061	0,00115	0,00068
SNE	3,2112	3,1933	4,5664	3,1419	3,4260

Nas Figuras 10, 11, 12 e 13 são apresentados os ajustes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem das cinéticas de adsorção de azul de metileno para as concentrações de 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1} , nas condições de $24 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 rpm, pH 8 e 1,5 g de adsorvente.

Figura 10 - Cinética de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 25 mg L^{-1} para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

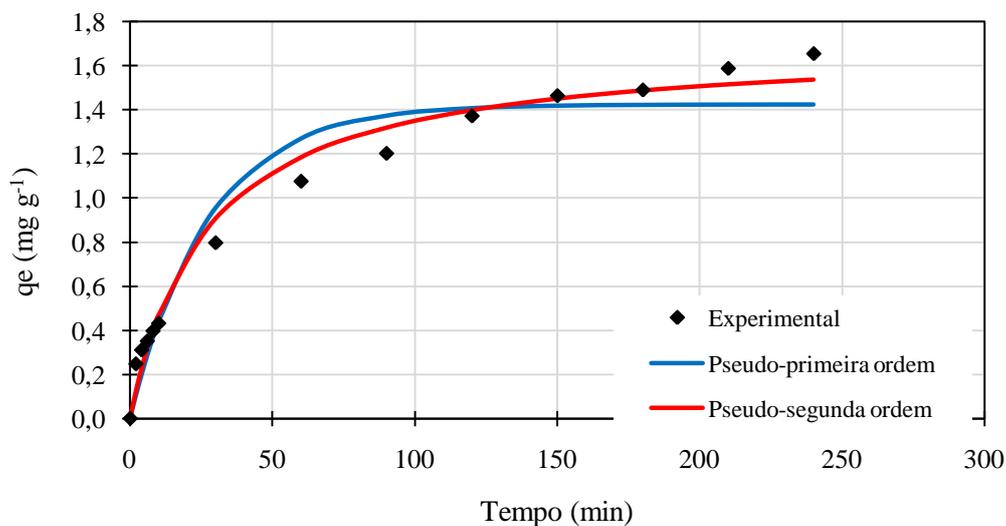


Figura 11 - Cinética de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 50 mg L^{-1} para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

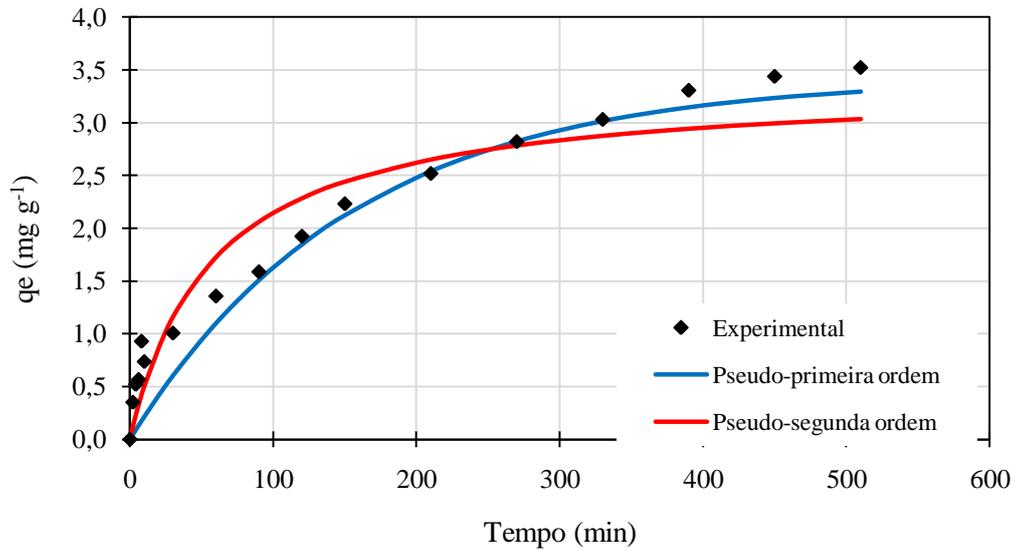


Figura 12 - Cinética de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 75 mg L^{-1} para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

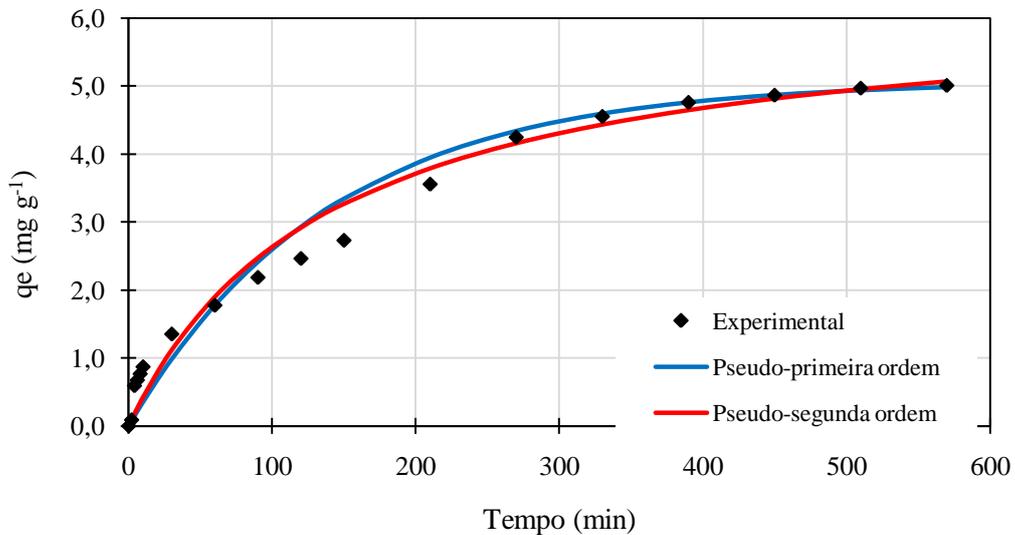
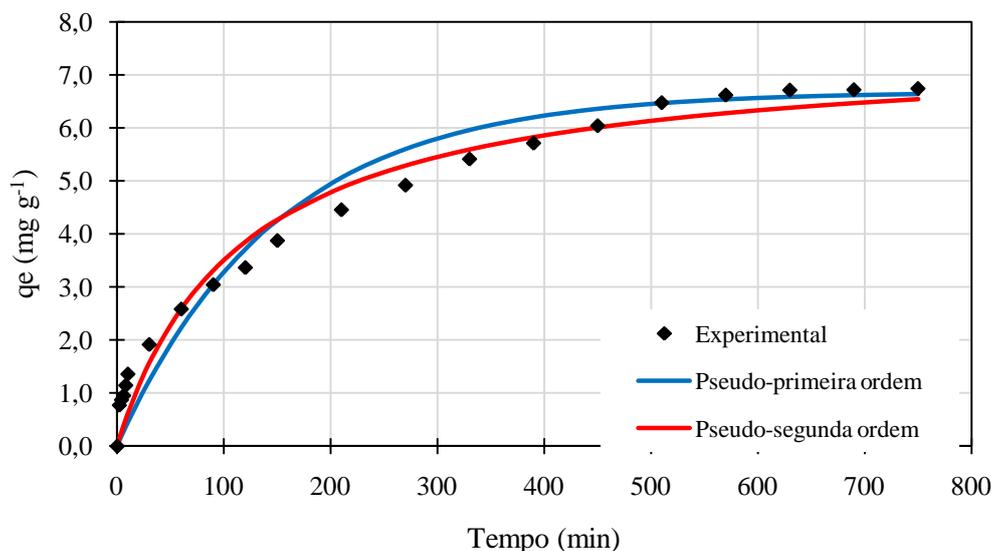


Figura 13 - Cinética de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 100 mg L^{-1} para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Como pode se observar nos quatro ensaios em diferentes concentrações do contaminante a capacidade de sorção no tempo de equilíbrio foi muito próxima dos dados experimentais para os dois modelos estudados. Como observado nas Figuras 12 e 13, para as maiores de concentrações do corante de 75 e 100 mgL^{-1} , respectivamente, os erros normalizados apresentados na Tabela 2 foram muito próximos. No entanto, o menor SNE, foi obtido para o modelo de pseudo-primeira ordem, o mesmo é observado para a concentração de 50 mgL^{-1} . Então para as três maiores concentrações estudadas este modelo descreve a cinética para essas concentrações. Já para a menor concentração de 25 mg.L^{-1} , o inverso de aplica, o modelo de pseudo-segunda se ajustou melhor aos dados experimentais com base no SNE.

O modelo cinético de primeira ordem está associado com a interação entre a superfície do adsorvente com as moléculas do azul de metileno, através de uma ligação de Van der Waals. Por ser uma ligação considerada fraca, principalmente por envolver essa ligação somente forças físicas entre os elétrons, esse tipo de sorção é considerado fraco, uma vez que pode ocorrer o inverso e o corante sofrer dessorção.

Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que geralmente representa melhor os dados experimentais (TANG et. al. 2019) e se apresenta como uma ligação difícil de “quebrar”, sobretudo por que o contaminante é adsorvido em pelo menos dois

sítios ativos, através de uma ligação química entre as moléculas do azul de metileno na superfície do adsorvente (PRAJAPATI e MONDAL, 2020).

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem também são apresentados por Danish et al. (2018). Ao produzirem carvão ativado através do tronco de banana, os autores analisaram modelos matemáticos cinéticos e relacionaram os valores preditos com os dados experimentais, e os mesmos apontaram para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Outro ponto a ser observado é a velocidade de reação de sorção. Observou-se um decaimento da velocidade de sorção (Tabela 2) a medida que houve aumento da concentração do contaminante. Embora houve diminuição da velocidade de sorção em relação ao aumento da concentração de azul de metileno, observou-se que isto não afetou a remoção do contaminante da fase aquosa, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 - Remoção de corante azul de metileno em função da concentração inicial de contaminante

Concentração de $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (mgL^{-1})	Remoção (%)
25	99,34
50	99,44
75	99,21
100	99,84

Como é visto na Tabela 3, a remoção do $C_{16}H_{18}ClN_3S$ foi maximizado em todos os ensaios, independente da concentração inicial de contaminante utilizada. Como a velocidade de reação implica diretamente na taxa de reação, pode-se dizer que nessas condições a taxa de reação foi afetada visto, que para ter essas ótimas remoções, necessita de um tempo de contato maior.

Ao considerar os tempos de contato em relação a quantidade de azul de metileno adsorvido nos sítios ativos do adsorvente, este aumentou no decorrer do tempo de contato das fases sólida e líquida. Os tempos foram de 750, 520, 520 e 240 minutos para as concentrações de 25, 50, 75 e 100 mgL^{-1} , respectivamente, para atingir o equilíbrio. O processo de adsorção apresentou uma cinética lenta, visto que foi necessário em média 180 minutos para remoção de cerca de 50% do corante.

Embora os resultados das adsorções observados tenham sido efetivos para todas as concentrações do contaminante, a sua concentração afetará a taxa de adsorção, pois

diminuindo a velocidade de sorção, o processo se torna mais lento e é necessário mais tempo pra que ocorra o equilíbrio da reação (FENG et. al., 2011).

No estudo de Kulman (2019), o equilíbrio químico foi atingido em torno de 30 minutos de reação, contrariamente a este processo. Al-Malaka e Dauda (2017) ao produzir carvão ativado através de lodo de ETE não obtiveram adsorção rápida de Cádmio e fenol visto que a adsorção só ocorreu em 120 e 480 min, removendo 28 % e 53 %, podendo ser caracterizada de adsorção lenta, tal qual este estudo.

A cinética de adsorção ainda foi avaliada utilizando o modelo de Weber e Morris (1963), que explica a difusão intrapartícula, onde a transferência de massa ocorre da fase fluida das moléculas do contaminante para a fase sólida do adsorvente. Esse modelo prevê que a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo, e é determinante para a velocidade.

A Tabela 4, a seguir apresenta os resultados dos parâmetros cinéticos do modelo de Weber e Morris (1963) com os respectivos valores dos erros normalizados (SNEs) para o ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos do modelo de difusão intrapartícula com os respectivos valores dos erros normalizados para a adsorção de azul de metileno nas concentrações de 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹.

	ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Concentração do azul de metileno 25mg L⁻¹					
1º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11
C (mg g ⁻¹)	0,09864	0,09911	0,09947	0,09837	0,09837
SNE	4,7988	4,7855	4,8096	4,6056	4,6056
2º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
C (mg g ⁻¹)	0,2498	0,24215	0,23496	0,22142	0,22134
SNE	4,6919	4,6451	4,6784	4,6338	4,6348
3º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
C (mg g ⁻¹)	0,69184	0,69651	0,7014	0,77449	0,73992
SNE	4,4205	4,4434	4,4718	4,7129	4,4416

Concentração do azul de metileno 50 mg L⁻¹					
1º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,15	0,17	0,19	0,21	0,14
C (mg g ⁻¹)	0,242	0,240	0,172	0,122	0,058
SNE	4,5807	4,1453	4,2355	4,6227	4,3452
2º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,15	0,16	0,16	0,16	0,15
C(mg g ⁻¹)	0,2671	0,19708	0,16128	0,16138	0,24195
SNE	4,6003	4,4207	4,4534	4,7954	4,5307
Concentração do azul de metileno 75 mg L⁻¹					
1º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,26	0,20	0,10	0,06	0,28
C(mg g ⁻¹)	0	0	0	0	0
SNE	2,7155	2,6158	3,5814	4,3554	2,8130
2º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,24	0,24	0,24	0,23	0,23
C(mg g ⁻¹)	0	0	0	0	0
SNE	4,4574	4,3298	4,3457	4,7971	4,7971
3º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
C(mg g ⁻¹)	3,1583	3,1475	3,1368	3,2675	3,2709
SNE	3,9591	3,9581	3,9595	4,6942	4,7114
Concentração do azul de metileno 100 mg L⁻¹					
1º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,32	0,31	0,29	0,33	0,33
C(mg g ⁻¹)	0,2558	0,2926	0,3272	0,215	0,2153
SNE	4,6211	4,4950	4,5271	4,8432	4,8408
2º estágio					
K _{id} (min ⁻¹)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
C(mg g ⁻¹)	0,5996	0,5495	0,5495	0,5573	0,56
SNE	4,8188	4,7318	4,7539	4,8059	4,7806
3º estágio					

$K_{id} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
$C \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	5,861	5,8594	5,857	5,8448	5,7251
SNE	4,160	4,1596	4,1594	4,7943	4,9803

As Figuras 14, 15, 16 e 17 representam os dados cinéticos da adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA nas concentrações de 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1} , respectivamente, para o modelo de difusão intrapartícula ajustado aos dados experimentais obtidos nas condições de pH 8, 1,5 g de lodo adsorvente, 24 °C, 150 rpm.

Figura 14 - Dados cinéticos de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 25 mg L^{-1} para o modelo de difusão intrapartícula.

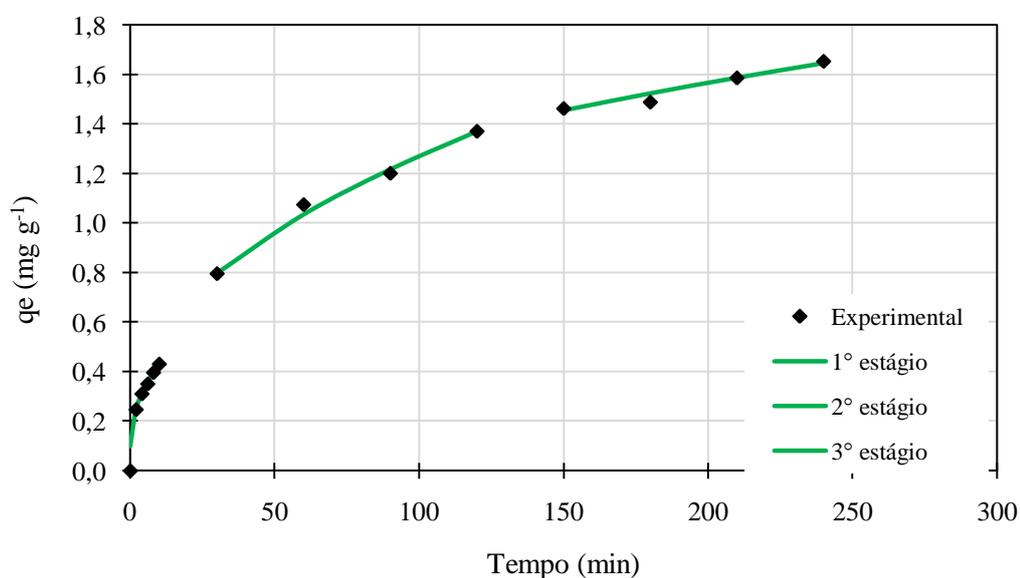


Figura 15 - Dados cinéticos de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 50 mg L^{-1} para o modelo de difusão intrapartícula.

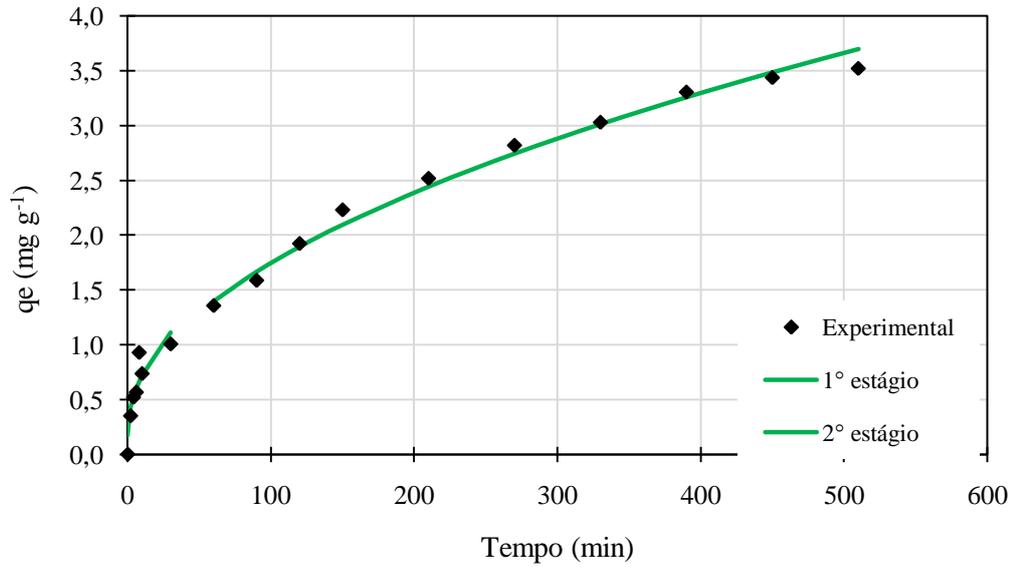


Figura 16 - Dados cinéticos de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 75 mg L^{-1} ajustados ao modelo de difusão intrapartícula.

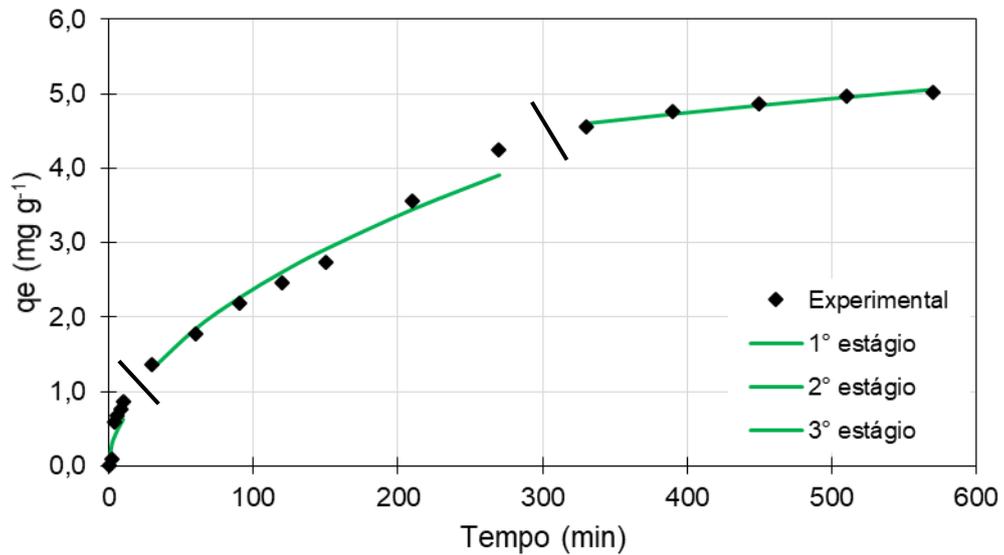
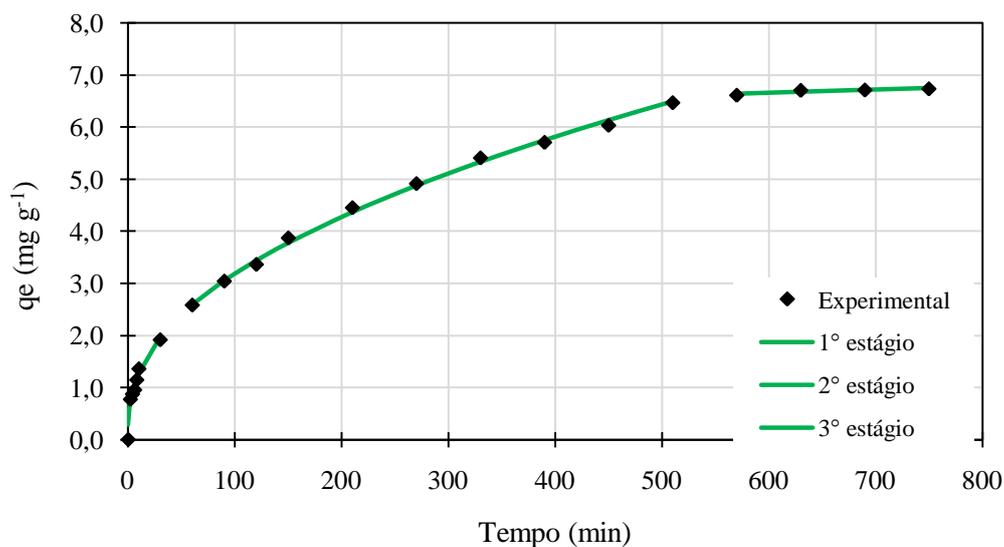


Figura 17 - Dados cinéticos de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA na concentração de 100 mg L^{-1} ajustados ao modelo de difusão intrapartícula.



De acordo com as Figuras 14, 15, 16 e 17, o processo de adsorção ocorreu em três estágios para as concentrações de 25, 75 e 100 mg L^{-1} , já para o ensaio utilizando 50 mg L^{-1} foram obtidos dois estágios, obtendo um comportamento similar para as quatro concentrações estudadas. A primeira zona, obtida nos primeiros 50 minutos para a concentração de 25 mg L^{-1} e em 100 minutos para as demais concentrações, corresponde a transferência de massa externa. No primeiro estágio observa-se uma maior taxa de adsorção devido a grande disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, contribuindo para que neste estágio a velocidade de reação seja maior (FENG et al., 2012). Outra explicação é que o aumento da concentração de corante tem a capacidade de acelerar a sorção para a superfície do sólido no primeiro estágio da adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Outro fator que pode estar corroborando para este comportamento é o tamanho das partículas e distribuição dos poros, que precisa ser melhor estudado.

O segundo estágio adsorptivo é atribuído a difusão intrapartícula, ocorrendo entre 150 minutos para a concentração de 25 mg L^{-1} , 300 minutos para as concentrações de 50 e 75 mg L^{-1} e 500 minutos para a concentração de 100 mg L^{-1} . Esta etapa demora mais tempo para ser atingida a medida que a concentração é aumentada, devido ao preenchimento dos sítios ativos que ocorre mais rapidamente com o aumento da concentração. No entanto, a adsorção é possível pois ainda há sítios disponíveis na superfície do adsorvente (FENG, 2012).

O terceiro estágio corresponde ao estágio de equilíbrio, onde a velocidade de sorção é menor até cessar devido a baixa concentração de contaminante na fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014). Como pode ser visto nas Figuras 16 e 17, a terceira fase é visível para as duas concentrações mais altas ocorrendo em 600 minutos, já para as concentrações menores a fase de equilíbrio não é visivelmente definida pelo Weber e Morris (1963).

5.6 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

O estudo de viabilidade de aplicação de um adsorvente envolve o estudo do seu equilíbrio termodinâmico, assim o processo de adsorção do azul de metileno no lodo de ETA calcinado a 450 °C por 120 min, foi avaliado para três em diferentes temperaturas 23, 33 e 43 °C (pH 8, 1,5 g de adsorvente, 150 rpm). Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para avaliar o comportamento experimental. As Figuras 18, 19 e 20 representam as isotermas da adsorção de azul de metileno em adsorvente de lodo de ETA, para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Figura 18 - Isoterma de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 23 °C, para os modelos de Langmuir e Freundlich.

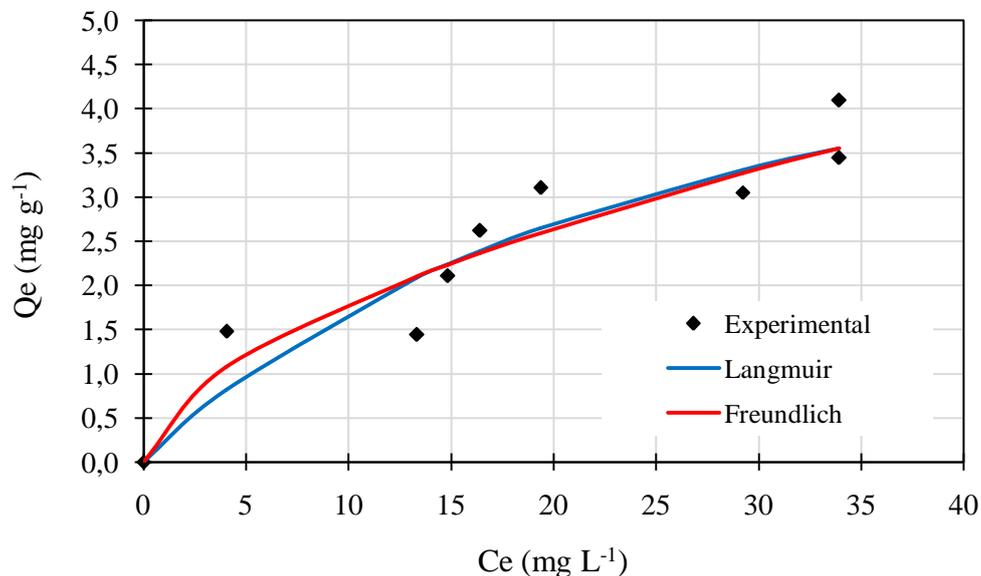


Figura 19 - Isoterma de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 33 °C, para os modelos de Langmuir e Freundlich.

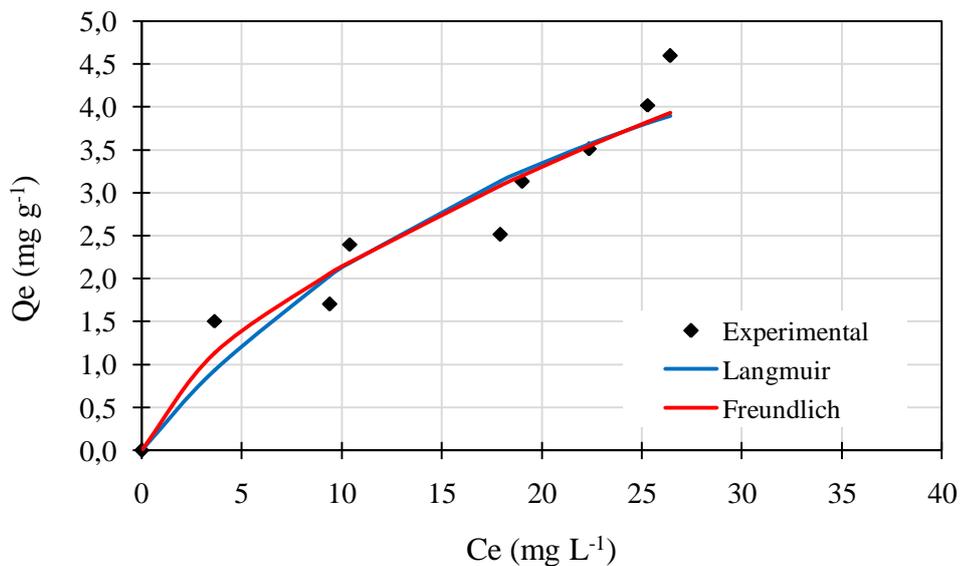
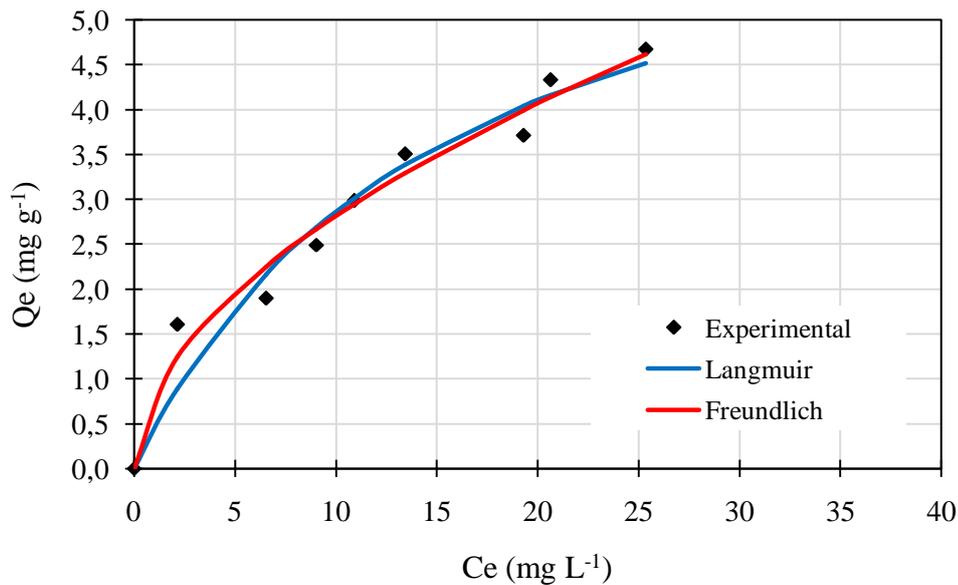


Figura 20 - Isoterma de adsorção do azul de metileno no adsorvente de lodo de ETA para a temperatura de 33 °C, para os modelos de Langmuir e Freundlich.



Os parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção não lineares com os respectivos valores dos erros normalizados (SNE) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção não lineares de Langmuir e Freundlich com os respectivos valores da função erro para a adsorção de azul de metileno em pH 8, 1,5 g de adsorvente, 150 rpm, nas temperaturas de 23, 33 e 43 °C

	ERRSQ	HYBRID	MPSD	ARE	EABS
Temperatura 23°C					
Langmuir					
$q_e(\text{mg g}^{-1})$	6,73	6,51	5,60	6,65	6,61
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,0347	0,03528	0,04342	0,03121	0,03211
SNE	4,7231	4,9244	4,8889	4,8132	4,7746
Freundlich					
$K_F(\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{1/n_f})$	0,50	0,49	0,52	0,53	0,85
n_F	0,56677	0,56259	0,52760	0,53343	0,3972
SNE	4,4140	4,3529	4,5551	4,3531	4,7675
Temperatura 33°C					
Langmuir					
$q_e(\text{mg g}^{-1})$	11,70	7,94	5,78	12,88	11,50
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,0205	0,03646	0,06213	0,0169	0,01966
SNE	4,3950	4,3762	4,8249	4,4995	4,4814
Freundlich					
$K_F(\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{1/n_f})$	0,41	0,50	0,60	0,75	0,75
n_F	0,70015	0,62736	0,5593	0,49656	0,49656
SNE	4,4614	4,3535	4,7269	4,7873	4,7873
Temperatura 43°C					
Langmuir					
$q_e(\text{mg g}^{-1})$	7,26	6,56	5,51	9,08	8,62
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,0647	0,07911	0,11339	0,04174	0,04664
SNE	3,9910	4,1264	4,7038	4,2724	4,0983
Freundlich					
$K_F(\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{1/n_f})$	0,82	0,86	0,92	0,84	0,84
n_F	0,53266	0,51346	0,4829	0,53062	0,53062
SNE	4,5728	4,6172	4,9447	4,5794	4,5794

Como pode ser visto nas Figuras 18, 19 e 20, e nos dados da Tabela 5, pode-se dizer que ambos os modelos Langmuir e Freundlich obtiveram bons ajustes dos dados experimentais. Mas considerando o menor valor do SNE, o modelo de Freundlich melhor se ajusta para as temperaturas de 23 e 33°C. Já para a temperatura de 43°C o modelo de Langmuir melhor se ajusta aos dados, de acordo com o SNE.

O modelo de isoterma de Freundlich é amplamente utilizado para descrição de sistemas heterogêneos, sendo um modelo que supõe que a adsorção física rege o processo. Freundlich pressupõe que a sorção ocorra através de várias camadas, da parte externa do carbono, para a parte interna (FREUNDLICH, 1906). O modelo de Langmuir é mais utilizado quando a natureza da interação do adsorbato com a fase sólida é química e neste processo a adsorção ocorre de forma irreversível (LOPES, 2016).

Observando a Tabela 4, observa-se que a constante de Freundlich (KF) aumentou a medida que havia aumento da temperatura no sistema. Isto pode ser explicado pelo aumento do número de sítios ativos na superfície do adsorve, ou ainda o aumento da temperatura provocou a diminuição da camada limite que envolve o adsorvente (PIGATTO et al., 2020), aumentando a capacidade de adsorção das partículas de azul de metileno.

Para avaliar os parâmetros termodinâmicos obtidos a partir das isotermas a Tabela 6, pode-se observar que o comportamento do fluxo de energia entre o sistema e a vizinhança, por meio da energia livre de Gibbs (ΔG^0) indica que o processo é espontâneo e favorável na direção contrária, visto que para as três temperaturas o ΔG^0 é negativo. A variação de entropia ΔS^0 do processo é positiva, também indica espontaneidade, com aumento do grau de desordem no sistema (MAHMOODI et al., 2010). A variação de entalpia (ΔH^0) neste estudo foi menor que 40 kJ mol⁻¹, indicando um processo endotérmico (HASAN et al., 2019) e sendo esse valor inferior a 40 kJ mol⁻¹, supõe-se que a adsorção física rege o processo (MAHMOODI et al., 2010).

Tabela 6 – Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir das Isotermas

Temperatura (K)	ΔS^0 (Kj mol ⁻¹)	ΔH^0 (Kj mol ⁻¹)	ΔG^0 (Kj mol ⁻¹ K ⁻¹)
296,15	0,03866	0,01654	-11,4326
306,15	-	-	-11,8192
316,15	-	-	-12,2058

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O adsorvente produzido a partir do lodo da Estação de Tratamento de Água (ETA) ativado pelo processo de pirólise em temperaturas de 350, 450 e 550 °C, demonstrou se trata de um adsorvente de baixo custo, por ser produzido a partir de um resíduo que se encontra abundantemente nas ETAs. O adsorvente que apresentou melhor efeito adsorptivo para a remoção do azul de metileno foi o calcinado a 450 °C por 120 min. A análise FTIR constatou a presença de grupos funcionais como hidroxila, ácidos carboxílicos e grupo amino, características estas que conferem ao adsorvente a capacidade de sorção.

A cinética, se mostrou favorável para a remoção de azul de metileno, removendo 99% do contaminante da fase líquida. O estudo das isotermas de adsorção constatou que a temperaturas até 33°C para adsorção, o modelo de Freundlich melhor se ajusta aos dados experimentais, prevendo que a sorção ocorre por meio de um processo físico, espontâneo e reversível. Quando aplicado uma temperatura mais alta, de 43°C, embora o modelo de Freundlich também se ajuste aos dados experimentais, o SNE indica que a adsorção química prevista pelo modelo de Langmuir melhor se contrapõe aos valores obtidos nos ensaios.

Assim através deste estudo foi possível concluir que o material adsorvente produzido através do processo de tratamento térmico do lodo de ETA, apresenta potencial de aplicação para a remoção do corante azul de metileno em efluentes nas condições avaliadas, obtendo ótimos percentuais de remoção, característica, esta primordial em processos de polimento de efluentes, como é o caso dos processos de adsorção.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.005**: Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.006**: Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

APHA, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Publisher**: American Public Health Association. 21th Edition, 2005.

AL-MALACK, M.; DAUDA, M. Competitive adsorption of cadmium and phenol on activated carbon produced from municipal sludge. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 5, p. 2718-2729, 2017.

ALEGHAFOURI,A.; HASANZADEH,N.; MAHDYARFAR,M.; SEIFKORDI,A.; MAHDAVI,S.M.; ZOGHI,A.T. Experimental and theoretical study on BTEX removal from aqueous solution of di ethanolamine using activated carbon adsorption. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**,v.22,p.618-624,2015.

AMÂNCIO,D.V., RODRIGUES,F.N., RIBEIRO,K.D., COELHO,G. Caracterização do lodo gerado numa estação de tratamento de água. **Sustentare**, v.1, n.1, p.29-44, 2017.

ASSIS, L. R. **Avaliação do impacto em corpos d'água devido ao lançamento de resíduos de uma estação de tratamento de água de Juiz de Fora – MG**. 2014. 61 p. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, MG, 2014.

BELTRAME, T.F.; LHAMBY, A. R.; BELTRAME, A. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria**, v. 20, n. 1, 2016.

BITTENCOURT,S.; AISSE,M.M.;SERRAT,B.M. Gestão do uso agrícola do lodo de esgoto: estudo de caso do estado do Paraná. **Engenharia Sanitária Ambiental**,v.22,n.6, 2017.

BRASIL. **Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010**. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Congresso Nacional, Brasília, DF, 2010.

BRASIL. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. 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. 2005.

BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. 2011.

CARDOSO, N. F. Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada com adsorvente. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Química, 2010.

CASANOVA, J.G. Utilização do lodo de esgoto como adsorvente para remoção de cor de efluente têxtil. 2018. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

CIRILO, J.A. Crise hídrica: desafios e superação. **Revista USP**, São Paulo, n.106, p.45-58, 2015.

COELHO, E.R.C., VAZZOLER, H., LEAL, W.P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.17, n.4, p.421-428, 2012.

COSTA, P. D. de; JEREMIAS, T. C.; MENEZES, C. T. B. Estudo de turfa e carvão ativado como adsorventes para remoção de hidrocarbonetos de meio aquoso. **Tecnologia e Ambiente**, v. 21, nov. 2015.

DANISH, M.; AHMAD, T.; MAJEED, S.; AHMAD, M.; ZIYANG, L.; PIN, Z.; IQUBAL, S. M. S. Use of banana trunk waste as activated carbon in scavenging methylene blue dye kinetic, thermodynamic, and isotherm studies. **Bioresource Technology Reports**, v. 3, p. 127- 137, 2018.

DE LIMA, A.F., FAGNANI, H.M.C., SANTOS, W.L.F., DE BARROS, M.A.S.D. Adsorção de azul de metileno em hidrocarvões de resíduos têxteis. **Matéria (Rio)**, v.25, n.4, 2020.

DI BERNARDO, L., DI BERNARDO, A., CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. RiMa. São Carlos – SP, 2002.

DI BERNARDO, L.; CARVALHO, E.H.; SCALIZE, P.S. **Disposição de Resíduos Líquidos em ETAs em ETEs**. In: Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de Estações de Tratamento de Água. Prosab, 1999.

DI BERNARDO, L.; DANTAS; A. B.; VOLTAN, P. E. N. **Métodos e técnicas de tratamento e disposição dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. 1. ed. São Paulo: LDiBe, 2012. 540 p.

FENG, Y., YANG, F., WANG, Y., MA, L., WU, Y., KERR, P.G., YANG, L. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material - Sesame hull (*Sesamum indicum* L.). **Bioresour. Technol.** v. 102, p. 10280–10285, 2011.

FENG, Y., ZHOU, H., LIU, G., QIAO, J., WANG, J., LU, H., YANG, L., WU, Y. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms. **Bioresour. Technol.** v.125, p. 138–144, 2012.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **J. Phys. Chem.** v. 40, p.1361–1368, 1906.

FORTES, A.C.C.; BARROCAS,P.R.G.; KLIGERMAN,D.C. A vigilância da qualidade da água e o papel da informação na garantia do acesso. **Saúde em Debate**, Rio de Janeiro, v.43, n.3, 2020.

FOUST, A. S. **Princípios das operações unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GODOY,L. C. de. A logística na destinação do lodo de esgoto. **Revista Científica Online Tecnologia, Gestão, Humanismo**. São Paulo,v.2,n.1,2013.

GUILHERME, M.R., *et al.* Hydrocharsbasedoncigarettebutts as a recycled material for the adsorption of pollutants. **BiochemicalPharmacology**,v. 6, n.6, p. 7054 -7061, 2018.

GUARATINI C.C. I. ; ZANONI M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

HASAN, R., CHONG, C.C., SETIABUDI, H.D., JUSOH, R., JALIL, A.A. Process optimization of methylene blue adsorption onto eggshell–treated palm oil fuel ash. **Environ. Technol. Innov.** v. 13,p. 62–73, 2019.

HONORATO,A.C.; MACHADO,J.M.; CELANTE,G.; BORGES,W.G.P.; DRAGUNKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de EngenhariaAgrícola**, v.19, n.7, p. 705 - 710, 2015.

HUANG, Y., WEI, L., JULSON, J., *et al.*, Converting pine sawdust to advancedbiofuel over HZSM-5 using a two-stagecatalyticpyrolysisreactor, **Journal of Analytical and AppliedPyrolysis**, v. 111, pp. 148-155, 2015.

JORGE, I. R., TAVARES, F. P., SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, XXXVII ENEMP, 2015, São Carlos. **Anais...** São Carlos,SP; 2015.p.1-10.

KULMAN, R. X. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado a partir de lodo de estação de tratamento de água. 2019, 63 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia). Universidade Federal do Pampa, Baje, 2019.

KUPFER, V. L., *et al.* PT. Synthesis and characterization of pecannutshell-basedadsorbent with high specificarea and high methylene blue adsorptioncapacity. **Journalof Molecular Liquids**,v. 276, pp. 570-576, 2018.

LEAL, P. V. B.; MAGRIOTIS, Z. M.; SALES, P. F. de; PAPINI, R. M.; VIANA, P. R. de M. Adsorção de eteranina em caulinita natural e tratada com H₂O₂: proposição de alternativas para o tratamento de efluentes de mineração. **Matéria**,v.24, n.1, Rio de Janeiro,2019.

LIMA, A. F. de; FAGNANI, H. M. C.; SANTOS, W. L. F; BARROS, M. A. S. D. Adsorção de azul de metileno em hidrocarvões de resíduos têxteis. **Matéria** (Rio de Janeiro), v.25, n.4, 2020.

LOPES, R.P.F. Remoção de cobre em efluente sintético por adsorção. 2016, 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

LUO, Y., LI, D., CHEN, Y., SUN, X., CAO, Q., LIU, X. The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue. **J. Mater. Sci.** v. 54, p. 5008–5021, 2019.

MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; DEROME, C.; BULETÉ, A.; VULLIET, E.; BRESSY, G.; VARRAULT, G.; CHEBBO, G.; ROCHER, V. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1102–1109, 2016.

MAHMOODI, N.M., ARAMI, M., BAHRAMI, H., KHORRAMFAR, S. Novel biosorbent (Canola hull): Surface characterization and dye removal ability at different cationic dye concentrations. **Desalination**, v. 264, p. 134–142, 2010.

NASCIMENTO, R. F. do ;LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária. Fortaleza, 2014.

ODA, T. Y. R. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado a partir de lodo biológico de indústrias têxtil e de papel. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO**. Tese (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

PIGATTO, J., BRANDLER, D., TOCHETTO, G., MEMLAK, D.M., VARGAS, D.L.P., APARECIDA, A., ALVES, D.A., SCHITTLER, L., PINTO, A., DERVANOSKI, A. Development and characterization of a new adsorbent based on Jerivá coconut (*Syagrus romanzoffiana*) applied for removing toxic metals from water. **Desalin. Water Treat.** v.25893, p. 1–17, 2020.

PRAJAPATI, A.K., MONDAL, M.K. Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell. **J. Mol. Liq.** 307, 112949, 2020.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA A. M; DA CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodiatheobromae* MMPI. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 5, 2017.

Portaria Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017 b. **Consolidação** das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Anexo XX - Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de Potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

QIAN, W., *et al.* Ecotoxicology and Environmental Safety Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar". **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, n. February, p. 300-306, 2018.

RAMÍREZ, A. P.; GIRALDO, S.; FLÓREZ, E.; ACELAS, N. Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes. **Revista Colombiana de Química**, v. 46, n. 1, p. 33-41, 2017.

RIBEIRO, L. G. G.; ROLIM, N. D. Planeta água de quem e para quem: uma análise da água doce como direito fundamental e sua valoração mercadológica. **Revista Direito Ambiental e sociedade**, v.7, n.1, 2017.

RICHTER, C. A. **Resíduos das estações de tratamento de água. Disposição final dos lodos.** Tratamento de lodos de estações de tratamento de água. São Paulo: Edgar Blucher LTDA, 2001.

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

OLIVEIRA, I. Y. Q. de; RONDON, O. C. Diagnóstico da gestão de lodo de estação de tratamento de água em Mato Grosso do Sul. **Interações**, Minas Gerais, v.17, n.4, p.687-698, 2016.

TANG, Y., ZHAO, Y., LIN, T., LI, Y., ZHOU, R., PENG, Y. Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H₃PO₄- modified corn stalks. **J. Environ. Chem. Eng.** 7, 103398, 2019.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Drinking water treatment plant residual management technical report:** Summary of residuals generation, treatment and disposal at large community water systems. USEPA, 2011. 378p.

WANG, X.; ZHU, N.; YIN, B. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dyewastewater treatment. Shanghai: **Journal of Hazardous Materials**, n. 153, p. 22-27, 2007.

WEBER, W.J., MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **J. Sanit. Engineering Div. Proc.** 89, 31-60, 1963.

ANEXO I – Equações utilizadas para estimar os parâmetros cinéticos e isotérmicos da adsorção de azul de metileno em lodo de ETA calcinado.

Modelo	Equação
Balço de massa	$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (1)$
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \times [1 - \exp(-k_1 \times t)] \quad (2)$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 \times k_2 \times t}{k_2 \times q_e \times t + 1} \quad (3)$
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{id} \times \sqrt{t} + C \quad (4)$
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (5)$
Freundlich	$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (6)$
Soma dos quadrados dos erros	$ERRSQ = \sum_{i=1}^p (q_{e \text{ exp}} - q_{cal})^2 \quad (7)$

Erro fracionário híbrido
$$HYBRID = \frac{100}{p-n} \sum_{i=1}^p \left[\frac{(q_e - q_{cal})}{q_e} \right]^2 \quad (8)$$

Desvio padrão de porcentagem de Marquardt's
$$MPSD = \left(\frac{q_{e\ exp} - q_{cal}}{q_{e\ exp}} \right)^2 \quad (9)$$

Soma dos erros absolutos
$$EABS = \sum_{i=1}^p |q_{cal} - q_{e\ exp}| \quad (10)$$

Função de erro relativo médio
$$ARE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e\ exp} - q_{cal}}{q_{e\ exp}} \right| \quad (11)$$

Onde: C_0 - concentração inicial do azul de metileno (mg L^{-1}); C_e - concentração no equilíbrio (mg L^{-1}); V - volume da solução de adsorbato (L); W - massa do adsorbente (g); qt - quantidade do adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t ; q_e - quantidade de adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio; t - tempo (min); k_1 - constante da cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 - constante da cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); k_{id} - constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$); C - constante relacionada a espessura da camada limite (mg g^{-1}); qm - quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L - constante de Langmuir (L mg^{-1}); K_F - constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$); n_F - constante relacionada com a intensidade de adsorção (adimensional); $q_{e\ exp}$ - quantidade de adsorbato adsorvido experimentalmente (mg g^{-1}); q_{cal} - capacidade de adsorção estimada pelo modelo (mg g^{-1}); n - número de experimentos realizados; p - número de parâmetros do modelo.