



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRATAMENTO DE CORANTES REATIVOS EM SOLUÇÃO AQUOSA
UTILIZANDO LODO DE ESGOTO SANITÁRIO COMO BIOSSORVENTE EM
REATORES CONTÍNUOS

RENE PINTO DA SILVA

SAPIENTIA AEDIFICAT

JOÃO PESSOA – PB – BRASIL

AGOSTO / 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRATAMENTO DE CORANTES REATIVOS EM SOLUÇÃO AQUOSA
UTILIZANDO LODO DE ESGOTO SANITÁRIO COMO BIOSORVENTE EM
REATORES CONTÍNUOS

Rene Pinto da Silva*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano
Prof^a. Dr^a. Kátia Messias Bichinho

*Bolsista: Capes

JOÃO PESSOA – PB – BRASIL

AGOSTO / 2012

S586t *Silva, Rene Pinto da.*

Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioissorvente em reatores contínuos / Rene Pinto da Silva.- João Pessoa, 2012.

99f. : il.

Orientadores: Ilda Antonieta Salata Toscano, Kátia Messias Bichinho

“Tratamento de Corantes Reativos em Solução Aquosa Utilizando Lodo de Esgoto Sanitário como Biossorvente em Reatores Contínuos”.

Dissertação de Mestrado de Rene Pinto da Silva aprovada pela banca examinadora em 29 de agosto de 2012:

Ilda Salata Toscano

Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Orientadora/Presidente

Kátia Messias Bichinho

Profa. Dra. Kátia Messias Bichinho
2ª. Orientadora

Elisângela M^{sc} R. Rocha

Prof. Dr. Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Examinadora

Cláudia de Oliveira Cunha

Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Examinadora

DEDICATÓRIA

A Deus, à memória do meu pai, João Pinto da Silva, a minha mãe, Matilde, aos meus irmãos, Renan e Itainara, e aos amigos, por me apoiarem.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças e iluminando meu caminho para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

A meu Pai, João Pinto da Silva, que partiu deixando saudades. Se agora conquisto mais uma vitória, é porque ele um dia esteve ao meu lado e me ensinou a seguir pelo bom caminho. Hoje a saudade é mais forte, mas sei que ele estará sempre ao meu lado.

A minha Mãe, Matilde, por cumprir este papel magistralmente, pela base sólida que sempre me deu força para encarar a vida de frente e pelo amor intenso.

Aos meus Irmãos, Renan e Itainara, pelo carinho e atenção que sempre tiveram comigo.

A Clediana, que pelo seu amor, carinho, paciência, ajuda e motivação colaborou para a realização deste trabalho.

As minhas orientadoras professoras, Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano e Dr^a Kátia Messias Bichinho, pela ajuda, sugestões, experiência compartilhada e paciência orientação.

A todos os amigos do Laboratório de Estudos do Meio Ambiente (LEQA): Anny, Diógenes, Karina Karla, Karina Beltrão, Lucas, Levir, Ronaldo, Rosa, Wellington e professora Cláudia.

Aos amigos que me apoiaram constantemente, pela camaradagem e amizade inestimáveis. Principalmente aos amigos Andrezza Raphaella, Felipe de Melo, Jorge Marcell, Karol William, Thiago José e Tiago Cavalcante pelas conversas proveitosas, pelos momentos de distração e diversão.

Ao professor Dr. Valderí Duarte Leite por toda a disponibilidade e ajuda prestada e, em especial, por fornecer a matéria-prima para realização deste trabalho. Fornecida do grupo EXTRABES.

Ao Wagner André pela realização das análises de infravermelho no LASOM e pela boa convivência na divisão do apartamento.

Aos professores da Pós-Graduação em Química, pela a oportunidade das aulas administradas no mestrado, aumentando assim meus conhecimentos.

A CAPES pela bolsa concedida.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente de alguma forma para o sucesso deste trabalho que não foram mencionadas anteriormente.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável (...) para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

(Albert Einstein)

Título: Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como bioissorvente em reatores contínuos

Autor: Rene Pinto da Silva

Orientadores: Prof^a. Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano

Prof^a. Dr^a Kátia Messias Bichinho

Resumo

Os tratamentos convencionais de efluentes da indústria têxtil, em geral, produzem quantidades significativas de subprodutos com características recalcitrantes. Dentre as novas tecnologias de tratamento, a adsorção se apresenta como um método alternativo. Neste estudo, foi feita a avaliação da eficiência do lodo de esgoto sanitário na remoção do corante reativo amarelo GR, azul GN e vermelho RB em reatores em fluxo contínuo, com e sem aeração, em relação ao pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis, acidez, condutividade elétrica, turbidez oxigênio dissolvido, sólidos totais e absorvância em função do tempo no reator. Para isto, os lodos foram pré-tratados termicamente, triturados e peneirados. Os reatores com aeração apresentaram os melhores resultados, destacando a eficiência de remoção de 86% durante o período de 60 dias. Os reatores em série apresentaram uma eficiência de remoção média de 81%. A remoção foi satisfatória já que o LES não necessitou de nenhuma modificação química e o corante foi eficientemente adsorvido, em torno de pH 5 a 7. Os resultados finais foram promissores, em relação aos parâmetros físico-químicos medidos que são legislados, uma vez que o efluente após o tratamento se enquadrou na legislação vigente, em relação ao lançamento de efluentes em corpos d'água.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Corantes; Lodo de Esgoto Sanitário.

Title: Treatment of reactive dyes in aqueous solution using sewage sludge as biosorbent in continuous reactors

Author: Rene Pinto da Silva

Advisers: Prof^a. Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano

Prof^a. Dr^a Kátia Messias Bichinho

Abstract

Conventional treatments of textile industry effluents usually produce significant amounts of recalcitrant subproducts. Among the new treatment technologies, adsorption appears as an alternative method. In this study, the efficiency of sewage sludge in the removal of reactive dye yellow GR, blue GN and red RB was evaluated to pH, total alkalinity, volatile fatty acids, acidity, electrical conductivity, turbidity, dissolved oxygen, total solids and absorbance in function of operation time. For this, the sludge were pre-treated at heat, powdered, sieved and placed in reactors continuous flow with and without aeration. The aerobic reactor showed appreciable amount of adsorption, 86% during 60 days, while in anaerobic reactor was about 81%. Adsorption of dyes by LES had been found to be dependent on pH of the solution, which increased in the pH around 5-7. The final results were promising, with respect to physico-chemical parameters measured, since the effluent after treatment was in accordance with current legislation in relation to the discharge of effluents into water bodies.

Keywords: adsorption; dyes; sewage sludge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo de adsorção, onde A representa o adsorvato e S representa a superfície adsorvente	34
Figura 2 - Representação esquemática do reator: (a) em série e (b) aerado.....	53
Figura 3 - Foto do reator: (a) em série e (b) aerado	53
Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental e de análise do LES submetido ao processo de adsorção	54
Figura 5 – Espectro de absorção no infravermelho: (a) LES antes da adsorção (b) LES após adsorção corante amarelo, (c) LES após adsorção corante azul e (d) LES após adsorção corante vermelho	62
Figura 6 – Determinação do ponto de carga zero do LES.....	63
Figura 7 – Comportamento da Concentração do Efluente após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho	65
Figura 8 – Comportamento da capacidade de Sorção após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho	66
Figura 9 – Valores de pH dos efluentes durante o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.....	68
Figura 10 – Comportamento da Alcalinidade Total após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.....	70
Figura 11 – Comportamento dos Ácidos Graxos Voláteis após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho	72
Figura 12 – Comportamento da Acidez após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho	74
Figura 13 – Comportamento da Condutividade Elétrica após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho	75
Figura 14 – Comportamento da Turbidez após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Corantes utilizados nos experimentos de adsorção.....	51
Tabela 2	Corantes Planejamento fatorial 2^3	96
Tabela 3	Resultados de um planejamento fatorial 2^3 para estudar o efeito da quantidade, do tempo de contato de material adsorvente e do pH para o tratamento de efluentes têxteis	98
Tabela 4	Resultados de um planejamento fatorial 2^3 para estudar o efeito da quantidade, do tempo de contato de material adsorvente e do pH para o tratamento de efluentes têxteis	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV –	Ácidos Graxos Voláteis
AT –	Alcalinidade Total
CE –	Condutividade Elétrica
CI –	Colour Index
Conc. –	Concentração após adsorção
ETE –	Estação de Tratamento de Esgoto
FTIR –	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
LES –	Lodo de Esgoto Sanitário
PCZ –	Ponto de Carga Zero
q –	Capacidade de Sorção
RA –	Reator Aerado
RS1 –	Primeiro Reator em Série
RS2 –	Segundo Reator em Série
ST –	Sólidos Totais
UNT –	Unidade Nefelométrica de Turbidez
UASB –	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
WEF –	Water Environment Federation

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1. INDÚSTRIA TÊXTIL.....	21
3.2. CORANTES TÊXTEIS	23
3.2.1. Fixação dos Corantes	24
3.2.2. Classificação dos Corantes	25
3.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	29
3.3.1. Métodos de tratamento de efluentes têxteis	30
3.3.1.1. Tratamento químico.....	31
3.3.1.2. Tratamento físico.....	32
3.3.1.3. Tratamento biológico	32
3.4. PROCESSO DE ADSORÇÃO	33
3.4.1. Adsorvente.....	38
3.4.2. Adsorção do corante.....	41
3.5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	42
3.5.1. Teor de Umidade	42
3.5.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	43
3.5.3. Ponto de Carga Zero (PCZ).....	43
3.5.4. Capacidade de Adsorção.....	44
3.5.5. pH	44
3.5.6. Alcalinidade Total.....	45
3.5.7. Ácidos Graxos Voláteis.....	45
3.5.8. Acidez	45
3.5.9. Condutividade Elétrica	46
3.5.10. Turbidez.....	46
3.6. TRATAMENTO DO LODO RESIDUAL COM CORANTE	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50

4.1. REAGENTES	50
4.2. PREPARAÇÃO DO BIOSORVENTE	51
4.3. SISTEMA EXPERIMENTAL	52
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO LODO E DO EFLUENTE	54
4.4.1. Caracterização do adsorvente	55
4.4.1.1. Teor de Umidade	55
4.4.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	55
4.4.1.3. Ponto de Carga Zero	56
4.4.2. Caracterização do efluente	56
4.4.2.1. Concentração do efluente (corante residual).....	56
4.4.2.2. pH.....	57
4.4.2.3. Alcalinidade Total	57
4.4.2.4. Ácidos Graxos Voláteis.....	58
4.4.2.5. Acidez.....	58
4.4.2.6. Condutividade Elétrica e Turbidez.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE	60
5.1.1. Teor de Umidade	60
5.1.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	60
5.1.3. Ponto de Carga Zero (PCZ).....	63
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	64
5.2.1. Capacidade de Adsorção.....	64
5.2.2. pH	67
5.2.3. Alcalinidade Total.....	70
5.2.4. Ácidos Graxos Voláteis.....	71
5.2.5. Acidez	73
5.2.6. Condutividade Elétrica	74
5.2.7. Turbidez.....	76
6. CONCLUSÕES	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8. REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE	96

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Atualmente os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Um dos maiores deles é a contaminação dos sistemas aquáticos que recebem os resíduos, afetando a qualidade da água. As indústrias têxteis consomem grandes quantidades de água e produtos químicos, principalmente nos processos de tingimento e acabamento, gerando grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (SOARES, 1998).

Estes efluentes apresentam composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. 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 20% da produção mundial de corantes é perdida para o ambiente durante o processamento de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis, muitas vezes é necessária à utilização, em conjunto, de processos físico-químicos e biológicos para uma melhor eficiência do sistema. Estes processos podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente.

Como os métodos atuais de tratamento de efluente têxteis são caros e, em geral, produzem novos resíduos sem potencial de reaproveitamento, não proporcionam a solução definitiva do problema. A busca por soluções mais baratas e produzindo um resíduo que proporcione sua reciclagem, levou ao desenvolvimento de novas tecnologias baseadas na utilização de substratos orgânicos, como agentes adsorventes de corantes, num processo conhecido como biossorção. Este pode ser definido como sendo a concentração ou acumulação de compostos químicos sobre uma superfície, onde as moléculas de um soluto são atraídas para sítios vagos na superfície de um adsorvente, fixando-se nestes locais devido à ação de forças físicas ou de ligações químicas (SCHMIDT, 1997).

O desenvolvimento de novos materiais que servem como adsorventes que possam ser regenerados várias vezes e reutilizados, além de serem seletivos, eficientes, baratos e competitivos com produtos artificiais, usados nos mesmos processos, são de grande importância.

Dentre estes estão as biomassas microbianas, como o lodo de esgoto sanitário (LES). Nos últimos anos, a produção de lodo tem aumentado consideravelmente devido à construção de novas estações de tratamento e ao aumento do número de conexões (domésticas, comerciais, industriais, etc) na rede de esgoto e, por consequência, aumentando o volume de esgoto tratado e lodo gerado, levando as autoridades a se preocuparem com as alternativas possíveis de disposição deste lodo (van VOORNEBURG & van VEEN, 1993).

Este trabalho tem como objetivo principal empregar um adsorvente a partir de lodo de esgoto sanitário e avaliar o processo de adsorção de corantes têxteis presentes em efluentes aquosos. Neste estudo, os experimentos contínuo e/ou aerado foram conduzidos para investigar a capacidade de remoção dos corantes reativos pelo lodo. E o resíduo gerado apresenta um grande potencial de reaproveitamento como matéria-prima para a fabricação de tijolos.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é utilizar lodo de esgoto sanitário como um material bioissorvente de soluções aquosas contendo corantes reativos em reatores contínuos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Montar e monitorar reatores carregados com bioossólido (LES), utilizando soluções sintéticas de corantes têxteis (corante reativo amarelo GR, azul GN e vermelho RB).
2. Estudar a capacidade do bioossólido adsorver os corantes, realizando experimentos em reatores anaeróbios em série e aeróbios, com fluxo ascendente e contínuo.
3. Caracterizar o lodo antes e após o processo de adsorção.
4. Determinar parâmetros físico-químicos do efluente, tais como: pH, condutividade elétrica e turbidez, para verificação do enquadramento desse efluente na legislação vigente, de acordo com a Resolução CONAMA nº 430, 13 de maio de 2011.
5. Avaliar outros parâmetros que influenciam na adsorção do lodo, como alcalinidade total, ácidos graxos voláteis e acidez.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Devido ao crescimento da atividade industrial, os problemas ambientais estão tornado-se cada vez mais preocupantes, pois suas atividades são as principais responsáveis pela contaminação dos recursos hídricos. Neste contexto, a indústria têxtil tem recebido uma atenção especial devido ao consumo de grandes quantidades de água e produtos químicos, e conseqüentemente, gerando grandes volumes de efluentes, que podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, quando não são corretamente tratados (KUNZ et. al., 2002).

Os reagentes químicos usados pelas indústrias têxteis são muito diversos em composição química, desde compostos inorgânicos a compostos poliméricos. Entre eles várias classes de corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares (MISHRA & TRIPATHY, 1993).

3.1. INDÚSTRIA TÊXTEL

A indústria têxtil possui uma grande importância na economia brasileira, em termos de sua produção e número de empregos gerados. A indústria têxtil é uma das maiores do mundo. E caracteriza-se por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva (LAMBRECHT, 2007).

O beneficiamento na indústria têxtil é dividido basicamente em: pré-tratamento, tingimento e acabamento. No processo de pré-tratamento a matéria-prima é processada para obter uma boa qualidade, como hidrofiliabilidade, solidez da cor e maciez, transforma os fios em tecidos. Também é realizado o processo de limpeza da fibra para eliminar todas as impurezas que poderão interferir no processo de tingimento (SALEN, 1998). Esta etapa ocorre a seco, sem geração de efluentes líquidos.

Na etapa de tingimento o substrato têxtil é tratado com o objetivo de adquirir características como cor, toque e estabilidade dimensional. Esta etapa conforme Araújo e Castro (1984) geram uma quantidade grande de efluente. Após o tingimento, o substrato passa por um processo de lavagem para eliminação do

corante hidrolisado, onde 30 a 70% do corante se ligam quimicamente à fibra, o restante hidrolisa no banho de tingimento, neste processo são utilizados produtos químicos como detergentes com as mais variadas formulações (SALEN, 1998).

O setor têxtil é conhecido por apresentar um elevado potencial poluente. Durante estes processos ocorre a emissão de poluentes sólidos, gasosos ou líquidos, porém as emissões líquidas são mais preocupantes, pois são aquelas produzidas em maior volume, além de trazer embutido em sua composição um caráter extremamente tóxico (GUARATINI & ZANONI, 2000).

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 (ALDEGS et al., 2000). Esta etapa é um processo onde se utiliza enormes quantidades de água para cada quilograma de produto final tingido ($40 - 250 \text{ L kg}^{-1}$) e, como consequência deste consumo, há uma grande geração de resíduos com composição bastante variada, incorporando, em geral, substâncias orgânicas (corantes, surfactantes, amaciantes, etc) e inorgânicas (NaCl, NaOH, barrilha, outros sais, etc) com pH variando entre 6 e 13 (GARCIA, 2006).

Aproximadamente 8.000 corantes e pigmentos diferentes são usados industrialmente (KUNZ et al., 2002). Entretanto, estima-se que 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que de 10 a 20% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante o processamento de tingimento das fibras têxteis. Considera-se que isto represente 1,2 toneladas por dia. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (KUNZ et al., 2002).

3.2. CORANTES TÊXTEIS

A humanidade sempre se deslumbrou com as cores, e os corantes e pigmentos sempre foram objetos de atividades comerciais. A história mostra que o homem utiliza corantes há mais de 4.000 anos. Nas cavernas, utilizavam pigmentos para fazer inscrições rupestres que eram obtidos, inicialmente, de fontes naturais como folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animais. Muitos dos antigos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos (GUARATINI & ZANONI, 2000). São vendidos mais de oito mil compostos diferentes, e estas substâncias podem ser tanto orgânicas como inorgânicas (A Química das Cores, 2008).

Entretanto, muitos corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados em larga escala. Por exemplo, o índigo, um pigmento azul, é extraído da planta homônima (*indigofera tinctoria*) e a henna, utilizado na indústria de cosméticos (IMMICH, 2006).

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou o primeiro corante em laboratório, a mauveína. Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. Até mesmo o índigo, um dos mais utilizados, foi obtido sinteticamente em 1880 (A Química das Cores, 2008). Os corantes sintéticos possuem estruturas moleculares complexas, pois durante a sua síntese podem ocorrer várias reações químicas envolvendo mais de 500 intermediários (SHREVE & BRINK, 1980). A maior parte dos corantes fabricados são utilizados pela indústria têxtil, mas outras importantes que também utilizam os corantes são as indústrias de couro, papel, alimentícias, de cosméticos, farmacêutica, tintas e plásticos (IMMICH, 2006).

Existe uma diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio no qual são aplicados, formando uma mistura heterogênea. Os corantes são aplicados em vários substratos provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis, formando uma mistura homogênea (SOARES, 2006).

Um corante é toda substância que, se adicionada à outra substância, altera a cor desta. Num sentido mais apropriado, corantes são compostos químicos relativamente definidos e puros normalmente aplicados na forma de soluções que se fixam de alguma maneira em diversos materiais (FERREIRA, 2009).

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes, que por sua vez são caracterizados por sua habilidade em absorver luz visível (400 a 700 nm). Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo (PEARCE et al., 2003) e $2,65 \times 10^4$ toneladas somente no Brasil (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar e artificial, e o grupo funcional que permite sua fixação às fibras do tecido (KUNZ et al., 2002).

A primeira tentativa de classificação dos corantes foi realizada pela Society of Dyers and Colourists em 1924, e deu origem ao Colour Index (CI), inicialmente uma lista de 1200 corantes classificados segundo a forma de aplicação e divididos em 25 grupos, baseando-se na respectiva estrutura química (GOMES, 2004).

3.2.1. Fixação dos Corantes

A forma de fixação da molécula do corante às fibras ocorre através de reações químicas, geralmente é feita em solução aquosa, e pode envolver basicamente quatro tipos de interações químicas: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e ligações covalentes (IMMICH, 2006).

Interações iônicas - baseadas em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

Interações de van der Waals - baseadas na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se

aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

Ligações de hidrogênio - provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados nos corantes e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

Ligações covalentes - provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibras de algodão (GUARATINI & ZANONI, 2000).

3.2.2. Classificação dos Corantes

Os corantes são classificados de acordo com suas estruturas químicas (antraquinona, azo etc) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (MOSCOFIAN, 2009). Os principais grupos de corantes classificados pela estrutura química são mostrados a seguir.

Corantes reativos – Entre as diferentes classes de corantes, a classe dos corantes reativos é a mais usada, pois são compostos coloridos que têm alta solubilidade em água e possuem grupos reativos adequados, capazes de formar ligações covalentes entre o corante e a fibra, que levam à alta estabilidade química e fotolítica (MOSCOFIAN, 2009). Estes corantes são compostos que possuem um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas, o que confere a estes corantes uma maior estabilidade quando comparada a outros tipos de corantes. Os principais tipos de corantes reativos possuem como grupos cromóforos funções azo e antraquinona e como grupos reativos os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila.

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 etc) ou pré-transformados em complexos metálicos. Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão (fixação) durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

Corantes azóicos - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento, como o naftol, que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência à luz e umidade.

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 vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (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 proteicas, na forma não protonada. Estes corantes caracterizam-se por

substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

Corantes básicos (catiônicos): As ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra, o que implica que são fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma cartela de cores ilimitada.

Corantes à cuba - É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados em condições praticamente insolúveis em água, sendo durante o processo de tintura, reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, pela oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio etc, regenera-se a forma original do corante sobre a fibra. Neste tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também são utilizados. Entretanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes é bastante alto.

Corantes de enxofre - É uma classe de corantes que após a aplicação, se caracterizam por compostos macromoleculares que apresentam pontes de polissulfetos ($-S_n-$), sendo altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, sendo reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores como preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação das mesmas. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

Corantes dispersivos - Constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente, o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

Corantes pré-metalizados - São úteis principalmente para tintura de fibras proteicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou (1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

Corantes branqueadores - As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam emissão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta (GUARATINI & ZANONI, 2000).

3.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (KUNZ et. al., 2002; CHAKRABORTY, 2006). A característica destes efluentes depende da tecnologia e dos processos industriais de tingimento utilizados e também dos tipos de fibras e produtos químicos empregados (IMMICH, 2006). As indústrias têxteis consomem diariamente grande quantidade de água e são responsáveis pela descarga de grandes quantidades de corantes e outros contaminantes nas águas naturais devido às operações de lavagem (pré-tratamento), tingimento e acabamento dos tecidos, bem como de lavagem de pisos e equipamentos (MCMULLAN, et al., 2001).

Os efluentes industriais contêm inúmeras substâncias contaminantes, devido à intensa utilização de produtos químicos, que quando não são submetidos a um tratamento antes do descarte nos corpos hídricos, podem causar danos ao meio ambiente. Os poluentes da indústria têxtil apresentam-se em elevadas concentrações que, associado a grandes vazões, proporcionam ao efluente cargas consideráveis de difícil tratamento. Geralmente os poluentes resultantes da indústria têxtil são orgânicos e solúveis com composição variável (corante, umectante, antiespumante, eletrólitos, dispersantes, etc.) (MOSCOFIAN, 2009).

Adicionalmente, alguns problemas envolvendo a classe de corantes reativos são preocupantes, principalmente quando se considera que este grupo de corantes constitui-se em um dos mais utilizados no Brasil para o tingimento de tecidos. Deste modo, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo (GUARATINI & ZANONI, 2000).

No Brasil, estima-se que uma grande quantidade dos corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil (DALLAGO et al., 2005). Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes do processo de tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (KUNZ et. al., 2002; CLARKE & ANLIKER, 1980; OZDEMIR, 2006).

A quantidade de corante perdido depende da classe do corante usado, admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de corantes reativos, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico. Uma vez que os corantes reativos representam cerca de 60 % dos corantes atualmente utilizados no mundo, daí a necessidade de novas tecnologias de tratamento passam a ser importantes (MCMULLAN, et al., 2001).

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). Desta forma, uma pequena quantidade de efluente têxtil lançado nos meios aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (BANAT et al., 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., 2005; FU & VIRARAGHEVAN, 2001).

3.3.1. Métodos de tratamento de efluentes têxteis

Há vários métodos para a remoção de poluentes do efluente, os quais podem ser divididos em três categorias: química, física e biológica. Todos os métodos têm suas vantagens e desvantagens. Devido ao alto custo, muitos dos métodos convencionais de tratamento de efluente não são aplicados em larga escala na indústria têxtil.

No presente momento não há nenhum processo singular capaz de realizar um tratamento adequado, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes (PEARCE, 2003). Na prática, uma combinação de diferentes métodos é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de uma maneira mais econômica. Como por exemplo, a combinação de: adsorção em carbono ativado, coagulação e floculação seguido por sedimentação ou flotação, degradação oxidativa por cloro e por ozônio, oxidação eletroquímica, tratamentos biológicos aeróbicos e anaeróbicos, dentre outros (PEKAKIS, et al., 2006).

A remoção de corantes de efluentes têxteis é uma tarefa desafiadora, porque em geral, eles são estáveis e de difícil degradação devido à presença de estruturas aromáticas complexas que resistem à luz solar, agentes oxidantes e microrganismos, além de possuírem um alto custo (PASCHOAL & FILHO, 2005; CHU, 2001).

3.3.1.1. Tratamento químico

Estes métodos podem ser utilizados na eliminação de matéria orgânica e coloidal, cor, turbidez, odores, ácidos e álcalis. Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, precipitação-floculação com Fe(II)/Ca(OH)_2 , eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos. Estes métodos obtêm bons níveis de redução da carga orgânica, temperatura e em alguns casos, coloração chegando a níveis aceitáveis para despejo (INOUE, 2008). Estas técnicas químicas são geralmente caras e, embora o corante seja removido, a acumulação de lodos concentrados cria um problema de tratamento de resíduos (VANDEVIVERE, 1998). Existe também a possibilidade de poluição secundária surgir devido ao excessivo uso de produtos químicos.

Recentemente, outras técnicas emergentes, conhecidas como processos de oxidação avançada, que são baseadas na geração de um agente oxidante muito poderoso como, por exemplo, radicais hidroxilas, são aplicadas com sucesso para a degradação de poluentes. Apesar destes métodos serem eficientes para o tratamento de águas contaminadas com poluentes, podem não serem atrativos

comercialmente, pois podem necessitar de alta demanda de energia elétrica e consumo de reagentes químicos também são problemas comuns (MOSCOFIAN, 2009).

3.3.1.2. Tratamento físico

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remoção de cor, tais como processos de filtração com membranas denominado nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise, troca iônica e técnicas de adsorção (ROBINSON, 2001; AKSU, 2005; CRINI, 2006).

É utilizado como forma de tratamento inicial para posterior tratamento químico. Em geral, são utilizados grades, peneiras simples ou rotativas, filtros, tanques de remoção de óleo e graxas, decantadores e outros, onde são removidos os resíduos grosseiros do efluente com o objetivo de proteger as tubulações e os equipamentos dos tratamentos posteriores (QUADROS, 2005).

3.3.1.3. Tratamento biológico

Os processos biológicos procuram aproveitar o metabolismo dos seres vivos existente nos rios e lagoas, que transformam a carga orgânica neles despejada em material celular. O que acontece com os rios é que o excesso de nutrientes causa tal desequilíbrio que todos os seres aeróbios tendem a morrer por falta de oxigênio. As estações de tratamento biológico procuram evitar que esses despejos causem tal desequilíbrio, removendo a carga de nutrientes na própria estação (INOUE, 2008).

Alguns métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de biorremediação, são frequentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes (LIMA et. al., 2007). Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas.

O tratamento biológico, adotado na forma de lagoas de estabilização, requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações

climáticas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também é menos flexível em projetos e operações. O tratamento biológico é incapaz de obter uma eliminação satisfatória da cor com processos de biodegradação convencional. Além disso, apesar de algumas moléculas serem degradadas, muitas outras são recalitrantes devido a sua estrutura química complexa e origem orgânica sintética (CRINI, 2006; AKSU & TEZER, 2005).

De um modo geral, é possível concluir 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, é importante lembrar que o lançamento não controlado destes resíduos em maior ou menor nível de concentração fatalmente interferirá na absorção da luz pelos vegetais e animais do ambiente aquático, na potencial acumulação e/ou ainda 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 (GUARATINI & ZANONI, 2000).

3.4. PROCESSO DE ADSORÇÃO

Diferentes tecnologias e processos são aplicados para o tratamento do efluente da indústria têxtil, dependendo das substâncias que são utilizadas (CRINI, 2006).

O problema é que estes processos são muito caros e produzem novos resíduos, e desta forma, não propiciando uma solução definitiva do problema. Então em busca por soluções mais baratas e gerando um resíduo com potencial de reaproveitamento, levou ao desenvolvimento de metodologias baseadas na utilização de substratos orgânicos na remoção dos corantes em processo denominado de sorção (PINTO et al., 2001).

Dentre todos estes processos, a adsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas, e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens (CHAVES, 2009).

A adsorção é um processo de equilíbrio entre duas fases (Figura 1), na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada adsorvato (ADAMSON & GAST, 1997). O que caracteriza o processo de adsorção é a tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância, adsorvato (A), sobre a superfície do adsorvente (S).

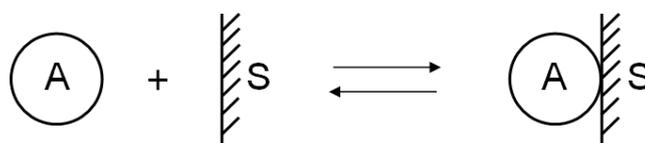


Figura 1 - Representação esquemática do processo de adsorção, onde A representa o adsorvato e S representa a superfície adsorvente.
Fonte: Adaptada de CHAVES, 2009.

A adsorção sobre sólidos é um fenômeno de grande importância em química, mais especificamente em físico-química. Quando as duas fases entram em contato, o componente diluído na mistura, o qual pode estar na forma gasosa ou líquida, se difunde transferindo-se para a superfície do adsorvente (BRUNO, 2008). Observa-se que expondo uma solução de um corante ao sólido, a intensidade da coloração da solução decresce acentuadamente indicando que partes das moléculas do corante foram adsorvidas na superfície do sólido (FERREIRA, 2009).

Desta forma acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente), ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as

duas fases, o soluto (adsorvato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato (McCABE et al., 2001).

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).

A intensidade desses efeitos depende da estrutura molecular ou natureza do adsorvente, da solubilidade do soluto, do pH do meio, da temperatura, da pressão do gás, ou da concentração do corante. 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 adsorvabilidade. Um fato bastante importante está relacionado com a superfície do sólido. Quanto mais finamente dividido estiver este sólido, ou seja, com diâmetros das partículas menores, maior será a sua eficiência em adsorver as moléculas presentes no meio, devido à facilidade do adsorvato em difundir-se para o interior do sólido (VASQUES, 2008).

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 (FOUST, 1982, RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, que são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos a temperaturas constantes. Ela mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente (MOSCOFIAN, 2009).

As grandes vantagens desse processo em relação a outros métodos incluem a possibilidade da remoção completa de corantes tanto de soluções diluídas, simplicidade de operação, baixo custo quando comparado a outros métodos, biodegradabilidade dos adsorventes, além de possibilitar a recuperação do corante e a reutilização do adsorvente no processo (ARAMI, 2005; CHAKRABORTY et al., 2005; MALIK, 2003).

A dessorção é o processo inverso e ocorre sob condições diferentes da adsorção. A dessorção pode ocorrer por adição de solvente orgânico e mudanças na temperatura e pH. Para os corantes, a intensidade da adsorção depende de sua estrutura, da natureza e posição dos substituintes na molécula, do grupo cromóforo e da solubilidade (BASIBUYUK, 2003). As interações entre corantes e superfícies sólidas podem envolver a formação de ligações covalentes ou forças físicas como Van der Waals ou eletrostáticas (WU, 1997; BALDISSARELLI, 2006).

Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com as fases que constituem a interface: líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/líquido.

A operação de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas. Dessa forma, os componentes das soluções aquosas podem ser separados, devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção (MOSCOFIAN, 2009). Termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que, dessa forma, passa a apresentar insaturação. No processo adsorativo algumas das espécies químicas da fase fluida (adsorvato) 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 ou fisissorção, que envolve forças de Van der Waals. Interações mais fortes, no caso em que a adsorção se dá por troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato esse processo é conhecido como quimissorção ou adsorção química. Etapas de liberação dos componentes adsorvidos incorrem sobre o fenômeno de dessorção (RUTHVEN, 1984).

Adsorção Física – Adsorção física ou adsorção de van de Waals ou fisissorção, é um fenômeno reversível. A fisissorção é o resultado de interações intermoleculares que envolvem dipolos permanentes e os dipolos induzidos, causando então uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração de van der Waals de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida (MOSCOFIAN, 2009). A adsorção física é completamente reversível, assim mais fácil a recuperação de componentes adsorvidos podendo o adsorvente ser usado outras vezes ou regenerado. Pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica (RUTHVEN, 1984).

Adsorção Química – Adsorção química ou quimissorção é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida (MOSCOFIAN, 2009). São formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes. A adsorção química somente acontece em uma única camada (monocamada) e, geralmente, é precedida de adsorção física. A adsorção química é praticamente irreversível, com calor de adsorção bem maior que a fisissorção. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF et al., 2004). A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução (ADAMSON & GAST, 1997).

3.4.1. Adsorvente

No processo de adsorção é de grande importância encontrar o adsorvente apropriado, sendo que o mesmo deve ser extremamente seletivo para o componente que se deseja separar reduzindo algum componente da mistura.

O desenvolvimento do fenômeno da adsorção vem proporcionando uma nova base tecnológica, direcionada para a remoção de corantes despejados no meio ambiente no efluente das indústrias têxteis. A descoberta desta especificidade da sorção destaca o potencial adsorvente que algumas substâncias naturais apresentam. Dentre estes substratos naturais, podem-se destacar alguns subprodutos gerados dos processos químicos e biológicos que são considerados como resíduos (lodo de esgoto, cinzas de siderúrgica, resíduos vegetais, etc.), que podem ser usados como ótimos adsorventes, constituindo assim matérias-primas baratas que podem servir como base de novas famílias de adsorventes (BARROS et al., 2004).

O carvão ativado é geralmente o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção, sendo muito eficiente para a adsorção de corantes catiônicos e ácidos. Entretanto, o carvão ativado apresenta várias desvantagens, como alto custo e ineficiência com corantes diretos e reativos. A regeneração do carvão saturado também tem um alto custo, não é simples e resulta em perda de adsorvente.

Nos últimos anos, as pesquisas se intensificaram para produzir adsorventes alternativos, que são capazes de remover poluentes de água contaminada tais como: casca de laranja, casca de maracujá, cinzas volantes, terra diatomácea, farelo de trigo, casca de eucalipto, casca de pinhão, argila, quitina e quitosana, bagaço de cana-de-açúcar, betonita e betonita modificada, sepiolita, caulinita, montmorilonita, esmectita, couro, pseudo-boemita, zeólitas, sílica modificada etc (MOSCOFIAN, 2009).

O estudo da sorção tem levado ao desenvolvimento de novas metodologias e na adaptação de tarefas específicas de certos adsorventes na remoção e recuperação de contaminantes segundo esforços extensos de estudos científicos de diversos países (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998). Um dos principais desafios da sorção está na compreensão interdisciplinar da utilização de adsorventes na

retenção de metais que envolvem todo o campo das ciências exatas e biológicas (física, química, biologia, engenharia, etc.) devido à complexidade dos mecanismos envolvidos. No processo de captura dos contaminantes, as propriedades físicas, químicas e biológicas do adsorvente influenciam na eficiência de remoção das espécies metálicas que podem ser sorvidas por um determinado adsorvente (BARROS et al., 2005).

Atualmente está disponível na literatura uma variedade de estudos que apresentam a adsorção de corantes com os mais diversos materiais. Amin (2008), realizou experimentos utilizando bagaço de cana na preparação de carbono ativado para estudos de remoção do corante Reative Orange em soluções aquosas, Hassan et al. (2009) estudaram a adsorção dos corantes Reative Yellow 145, Red 194 e Blue 3 utilizando como adsorvente resíduos de cimentos, assim como Cunico et al. (2009) estudaram a eficiência das cinzas de carvão, resíduo poluidor gerado de usinas termoelétricas, como adsorvente na remoção do corante Reativo Black 5, os quais apresentaram bons resultados.

Novos estudos vêm sendo realizados com a intenção de encontrar outros tipos de adsorventes mais baratos e disponíveis em grande quantidade. Boucher et al. (1997) pesquisaram a eficiência de doze diferentes tipos de adsorventes para o tratamento de efluentes. A eficácia de cada adsorvente foi medida em termos da remoção da cor. Os resultados mostraram que todos os adsorventes adsorviam fisicamente os componentes do efluente, mas que alguns componentes eram mais facilmente adsorvidos que outros. Dessa forma, a busca por novos adsorventes com alta eficiência e baixo custo é uma necessidade tecnológica com mercado garantido no mundo inteiro (VOLESKY, 2001).

O desenvolvimento de novos biossorventes que possam ser regenerados várias vezes e reutilizados, além de serem seletivos, eficientes, baratos e competitivos com produtos artificiais usados nos mesmos processos são importantes. Dentre os substratos de origem biológica que podem ser usados como adsorvente, pode-se citar o lodo de esgoto sanitário constituído por microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e de compostos químicos inorgânicos e orgânicos (fosforídeos, sulfurídeos, bases nitrogenadas, carboxílicos, grupos hidroxílicos, etc.). A maior capacidade de interação entre os corantes e o lodo de esgoto durante o processo de biossorção ocorre devido à presença diversificada de compostos

orgânicos e inorgânicos, e devido a formação de grupos amino na superfície do lodo, que funcionam como ligante catiônico, responsáveis pelos sítios de sorção que capturam os corantes em solução (ARICAN et al., 2002; ECCLES, 1995; SCHENIEDER, 1995).

Segundo a Water Environment Federation - WEF (1996), o termo biossólido, deve ser utilizado para designar os produtos orgânicos gerados nos processos de tratamento de esgotos, que tratados ou beneficiados por processos de estabilização físicos, químicos e biológicos, podem ser utilizados de forma benéfica. O termo lodo deve ser utilizado para designar os sólidos originados nos processos de tratamento, que não tenham sido apropriadamente processados para reciclo benéfico. O termo resíduo é uma expressão geral, tipicamente utilizada para descrever materiais removidos por processos de tratamento líquido ou sólido.

O tratamento de esgotos, de uma maneira geral, consiste em separar os materiais sólidos e reduzir a carga de matéria orgânica presente, através de processos físicos, químicos e biológicos. O esgoto que sai das residências é coletado nas redes de saneamento e destinado à Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) para promover o seu tratamento, reduzindo os riscos de poluição do meio ambiente. Nesse processo é gerado um resíduo, rico em matéria orgânica e nutrientes, o lodo de esgoto (COSTA, 2008).

Ao chegar à estação de tratamento de esgoto, o esgoto passa por um pré-tratamento para a retirada do material grosseiro. A partir daí, o esgoto passa por um processo de biodegradação, no qual os microrganismos, principalmente as bactérias, alimentam-se da matéria orgânica rica em nutrientes presentes, promovendo a sua decomposição.

O processo de biodegradação ocorre naturalmente no meio ambiente. Na ETE, ele ocorre de maneira concentrada, com maior eficiência e mais acelerada. Após a biodegradação o esgoto é separado pelo processo de decantação em duas fases: líquida, que é denominada de efluente líquido constituído de matérias orgânicas e minerais suspensas e dissolvidas no meio líquido que progressivamente vão sendo removidas, e a sólida denominada de lodo de esgoto, esses materiais vão sendo progressivamente estabilizados e concentrados.

Em razão da grande quantidade de esgoto gerado é importante identificar alternativas, para destinação desse resíduo, com agregação de valor e maior

benefício à sociedade e menor impacto ao meio ambiente (COSTA, 2008). A quantidade de lodo produzido em uma ETE pode variar bastante, depende das características iniciais do esgoto a ser tratado e do processo de tratamento empregado. Em um sistema de tratamento de esgotos por lodos ativados, um valor típico de produção é de 50 gramas por dia para cada habitante (DAVID, 2002).

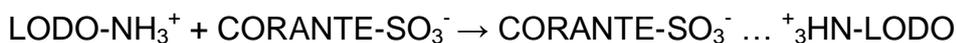
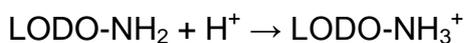
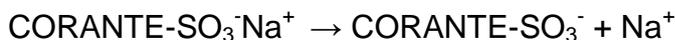
Para cada processo de tratamento adotado na ETE, o lodo pode ser submetido a diferentes tipos de adensamento, estabilização, condicionamento e desidratação, o que resulta em diferentes características físicas e químicas no lodo final. São essas características, que devidamente aproveitadas, conferem ao lodo um valor agrícola que ainda pode ser explorado (DAVID, 2002).

3.4.2. Adsorção do corante

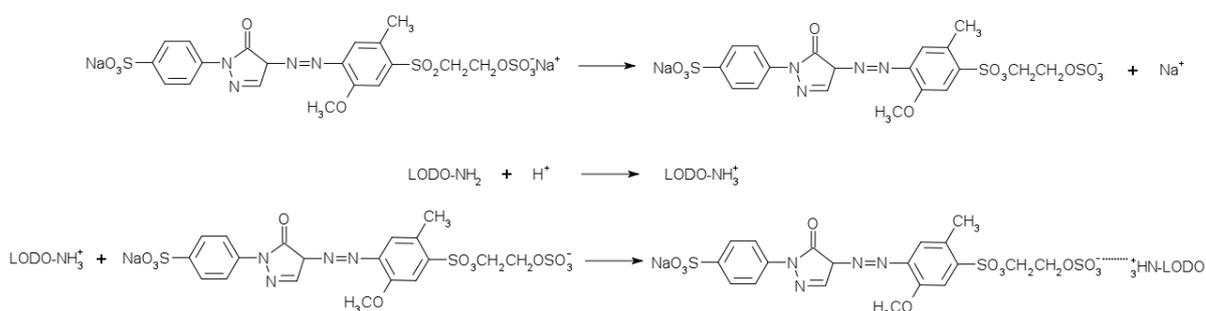
A adsorção em fase líquida é um dos métodos mais eficientes para remoção de poluentes existente em efluentes. Ela tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação etc. Para os métodos de adsorção não há problemas de formação de intermediários, sendo dependentes somente de fatores físico-químicos tais como: interação adsorvente/corante, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (MOSCOFIAN, 2009).

O mecanismo de adsorção de corantes no adsorvente em processos de remoção de cor envolve três etapas: o corante migra através da solução para a superfície exterior das partículas do adsorvente, o corante move-se dentro dos poros das partículas e, então ele é adsorvido nos sítios na superfície interior das partículas do adsorvente (ALLEN et al., 1989; SANGHI e BHATTACHARYA, 2002). Em geral, o mecanismo para adsorção de corantes ocorre à dissociação do corante e em seguida ocorre a protonação do grupamento amina (Lodo-NH_3^+), o qual é responsável pela geração de cargas positivas na superfície do suporte. Como, os corantes investigados são aniônicos, contendo o grupo sulfônico (Corante-SO_3^-). Deste modo, o processo de adsorção é explicado pela atração eletrostática entre o

grupamento amino do adsorvente e o grupo sulfônico do corante. Tal processo pode ser representado a seguir:



Tomando por exemplo o corante reativo amarelo GR, tem-se o esquema a seguir:



3.5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1. Teor de Umidade

A desidratação dos lodos é uma operação física realizada para reduzir o conteúdo de água pelas seguintes razões: redução do volume para os tratamentos posteriores, diminuição do custo de transporte e de disposição final, facilidade de manuseio, redução da energia para secagem ou incineração e redução da produção de chorume em aterro sanitário. Existem diversas técnicas para a desidratação dos lodos. Algumas se valem da evaporação e percolação natural, outras da utilização de energia externa através de dispositivos mecânicos para desidratação mais rápida (DAVID, 2002).

A importância da determinação do teor de umidade deve-se ao fato da influência que a água exerce em processos de secagem, pois, se presente em teores elevados, pode necessitar de mais energia para essa operação. Neste

sentido, os sistemas de tratamento de efluentes terão que alcançar maior eficiência na etapa de secagem do lodo formado para sua utilização como adsorvente.

3.5.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Um dos métodos que podem ser utilizados na caracterização dos adsorventes é o de espectroscopia na região do infravermelho. O método se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. A partir do espectro de infravermelho, identificam-se os picos que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente, já que cada composto fornece um pico em um determinado comprimento de onda. Nota-se que um único grupo dá origem a várias vibrações (picos) ou ainda podem aparecer, ao invés de picos, bandas largas, indicando a sobreposição de picos (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Portanto, um espectro completo, aparentemente, é complexo. Porém, para a identificação, utilizam-se apenas os picos mais intensos (CIENFUEGOS, 2003), e fazendo a comparação dos grupos que desaparecem após a adsorção, confirma-se a ligação do corante nesses grupos.

3.5.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) pode ser definido como sendo o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. Por ser um fator de grande influência na adsorção de compostos orgânicos e, principalmente, de corantes, o pH da solução, juntamente com o pH_{PCZ} do adsorvente, permitem prever a carga superficial deste, ou seja, a carga será positiva, se $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, ou negativa, se $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (PEREIRA et al., 2001).

3.5.4. Capacidade de Adsorção

O processo de adsorção envolve uma fase sólida e uma fase líquida contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato. Este processo é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorvato dissolvido em solução e a concentração do adsorvato presente sobre o adsorvente, denominado de concentração de equilíbrio ou final, C_f , gerada pela saturação do adsorvato sobre o adsorvente. A qualidade do material do adsorvente é classificada pela capacidade de atração e retenção do adsorvato (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Quando o adsorvato atinge a concentração de equilíbrio, a concentração inicial do adsorvato pode ter uma pequena relevância nos testes de equilíbrio, podendo ser apenas usada para identificar a amplitude da concentração final do adsorvato, que também depende da biomassa do adsorvente do sistema (BARROS Jr et al., 2002; VOLESKY, 1989).

3.5.5. pH

Uma mudança no pH da fase aquosa pode afetar o processo de adsorção em função do seu efeito na carga da superfície do adsorvente ou no grau de ionização do surfactante. À medida que o pH da fase aquosa diminui, a superfície sólida irá se tornar mais positiva ou menos negativa em função da adsorção de sítios carregados de prótons da solução, com o consequente aumento na adsorção de surfactantes aniônicos e a diminuição da adsorção de catiônicos. O inverso ocorre quando se aumenta o pH da solução (ATTWOOD, 1983).

O termo pH é bastante usado para expressar a intensidade de acidez ou alcalinidade de uma solução. É uma forma de expressar a concentração do íon hidrogênio ou mais precisamente a atividade do íon hidrogênio. A medição do pH é um das medições mais importantes e frequentemente usadas na avaliação da qualidade de águas naturais e efluentes (SAWYER et, al. 1994).

3.5.6. Alcalinidade Total

A formação das aminas em grupos amino, responsáveis pelos sítios de sorção, apresentam uma reação alcalina. O fato da afinidade do nitrogênio pelo próton aumenta por causa do efeito elétron-repelente dos grupos do LES. O próton é atraído com maior intensidade devido o aumento da densidade eletrônica N (SOLOMONS, 2005). Como a alcalinidade da água é uma medida de sua capacidade em reagir com ácidos para atingir determinado valor de pH devido a sais de ácidos fracos (SAWYER, 1994), e como os corantes aniônicos são corantes ácidos, a redução da alcalinidade total mostrará a redução dos corantes adsorvidos pelos grupos amino.

3.5.7. Ácidos Graxos Voláteis

Os ácidos graxos voláteis são a medida da concentração da quantidade de ácidos, no caso os corantes, consumidos durante o processo de adsorção do lodo (MALVESTIO, 2010), logo, sua diminuição será um indicativo da eficiência do tratamento.

3.5.8. Acidez

Acidez representa o teor de dióxido de carbono livre, de ácidos minerais, de ácidos orgânicos e sais ácidos fortes. É definido como sendo a capacidade que um meio aquoso possui de reagir quantitativamente com uma base forte a um pH definido.

As águas naturais, em geral, têm uma reação considerada alcalina, embora possa conter gás carbônico, ou seja, a água pode apresentar ao mesmo tempo, acidez e alcalinidade. Do ponto de vista ambiental o problema mais grave reside no derramamento de efluentes industriais sem prévio tratamento na natureza, causando efeitos químicos e bioquímicos negativos observados nos locais imediatos do despejo (LAURENTI, 1997). O gás carbônico será o responsável pela acidez das

águas naturais. Já a acidez mineral e a acidez orgânica são resultantes de resíduos industriais.

A determinação correta da acidez das amostras de biossólidos é de suma importância, visto que este valor está diretamente relacionado com sua reatividade. Esses grupos são responsáveis pelas reações de quelação dos corantes, reações de troca de cátions, formação de sais e de complexos com constituintes inorgânicos.

3.5.9. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica mede a capacidade que a água tem de transmitir corrente elétrica e está diretamente relacionada à concentração de espécies iônicas dissolvidas ou de sais, principalmente inorgânicas, como os corantes. E espera-se que com a adsorção do corante pelo LES, a condutividade elétrica das amostras diminua.

A medida da condutividade elétrica pode ser relacionada com a concentração de Sólidos Dissolvidos Totais, em mg/L, parâmetro muito sensível ao lançamento de efluentes o que facilita avaliar a qualidade do corpo hídrico, pois é uma medida direta (VIEIRA, 2010).

3.5.10. Turbidez

A turbidez ocorre devido à presença de sólidos em suspensão que limita a penetração de raios solares nas águas e o alcance da radiação luminosa, reduzindo a realização da fotossíntese que, por sua vez, reduz a reposição do oxigênio e no crescimento das plantas aquáticas e do plâncton, especialmente em águas paradas ou com baixa velocidade de escoamento (BRANCO, 1986; PINTO, 2003). A água é considerada turva quando recebe certa quantidade de partículas que permanecem por algum tempo em suspensão, estas partículas, os corantes, que são oriundas das indústrias têxteis (HENRY-SILVA e CAMARGO, 2008). As partículas também podem ser oriundas do próprio solo quando não há mata ciliar ou proveniente de atividades

minerais ou mesmo de esgoto das cidades (FARIAS, 2006). A adsorção dos corantes pelo LES pode diminuir a turbidez nas amostras do efluente.

3.6. TRATAMENTO DO LODO RESIDUAL COM CORANTE

Este resíduo sólido conhecido como “lodo” não pode ser disposto no ambiente, pois além de sua composição variada, este lodo é solúvel em água, e quando colocado em contato com a natureza sem nenhum tratamento pode causar poluição (HEREK, 2005). Atualmente as soluções são a disposição em aterros sanitários ou incinerá-los.

As principais formas de disposição final do lodo são: incineração e aterro sanitário. A incineração reduz significativamente o volume do material, além de poder destruir organismos patogênicos e substâncias orgânicas perigosas, transformando resíduo em cinza. O aterro sanitário confina os resíduos sólidos na menor área e volume possível, cobrindo-os com uma camada de material inerte na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, caso necessário (CHAGAS, 2000).

Devido às suas características de produção, a Indústria Cerâmica possui uma enorme capacidade para absorver os resíduos industriais e urbanos (MENEZES et al., 2002). As formas de tratamento e disposição dos resíduos sólidos está a solidificação/estabilização. A solidificação consiste em encapsular resíduos perigosos dentro de uma matriz sólida de grande integridade estrutural e a estabilização transformá-los em materiais menos poluentes. A argila vem sendo muito utilizada como uma matriz sólida devido principalmente as suas características tais como: boa resistência mecânica, capacidade de suportar altas temperaturas e boa estabilidade (HEREK, 2005).

Deste modo, o uso de lodo como matéria-prima para a fabricação de tijolos surge como uma nova possibilidade de destinação, a qual se contrapõe à ideia de este resíduo constitui apenas uma matéria inútil a ser confinada. De fato, trabalhos reportados na literatura têm mostrado que é perfeitamente possível a reciclagem de resíduos industriais como constituintes de massas cerâmicas para a fabricação de produtos cerâmicos para a construção civil (PAIXÃ, 2005). Apoiando com esta última

visão, MENEZES et al. (2002) afirmam que o lodo possui características as quais, caso não melhorem o produto, podem, no mínimo, entrar como substituto de parte da matéria-prima convencional.

Os principais fatores, que levam a fabricação desses corpos de prova (tijolos) são a minimização do problema ambiental causado por este resíduo e a fabricação de novos materiais que podem ser utilizados na construção civil minimizando desta forma os custos gerados (HEREK, 2005). Diminuindo as atividades extrativas de argila, que na maioria dos casos causa danos ambientais, por não envolver por parte das empresas de blocos cerâmicos projetos de recuperação de áreas (PAIXÃ, 2005). A Associação Brasileira de Engenharia Sanitária já aprovou um tijolo com uma composição de 20% de lodo com metais pesados e 80% de argila e com a verificação da resistência à compressão de tijolo maciço cerâmico pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) (ABNT - NBR 6460/83). Destacando dessa forma a importância de uma boa gestão ambiental para a promoção da qualidade de vida das populações, de forma a atenuar os impactos da coleta de matéria-prima e da deposição de resíduos.

MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos experimentais usados na preparação do sistema de bioissorção de corantes, utilizando-se um bioossólido (lodo de esgoto) como adsorventes em reatores, que foram alimentados com três diferentes corantes reativos (amarelo, azul e vermelho). São descritos também os procedimentos utilizados na preparação do bioossólido, monitoramento do sistema experimental, além da descrição das técnicas analíticas utilizadas na caracterização do efluente e do bioossólido adsorvido com corante.

O trabalho foi realizado no Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA), do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.1. REAGENTES

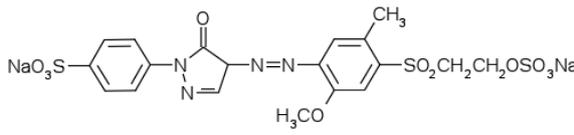
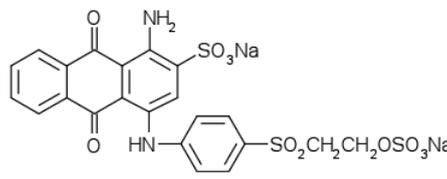
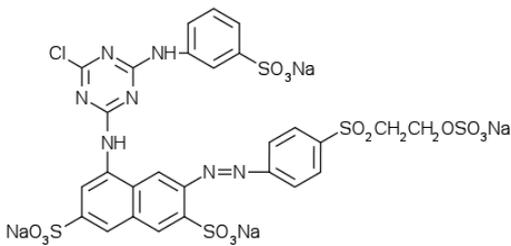
Os reagentes utilizados na preparação das soluções padrões dos corantes utilizados no processo de adsorção, bem como, os reagentes para as análises do LES e dos efluentes estão listados abaixo, assim como seu grau de pureza e procedências.

- Ácido Sulfúrico P.A. (95-98% - MERCK);
- Ácido Clorídrico P.A. (37% - MERCK);
- Cloreto de Sódio P.A. (99% - SYNTH);
- Hidróxido de Sódio P.A. (97,0% - SYNTH);
- Solução padrão de calibração pHmetro (pH-4,00 e pH-7,00 – TECNAL);
- Solução padrão de calibração sonda multiparamétrica (100-4 solução padrão pH – HORIBA).

As soluções padrões dos corantes utilizados no processo de bioissorção foram corante reativo amarelo GR, corante reativo azul GN e corante reativo vermelho RB.

Os corantes foram adquiridos no mercado local na cidade de São Bento, PB. A Tabela 1 apresenta a estrutura e o aspecto visuais destes corantes.

Tabela 1 - Corantes utilizados nos experimentos de adsorção

Corante	Estrutura	Fórmula Molecular	Aspecto
Amarelo Reativo GR		$C_{19}H_{18}O_{11}N_4S_3Na_2$	
Azul Reativo GN		$C_{22}H_{16}O_{11}N_2S_3Na_2$	
Vermelho Reativo RB		$C_{27}H_{18}O_{15}N_7S_5Na_4Cl$	

Fonte: MOSCOFIAN, 2009.

4.2. PREPARAÇÃO DO BIOSORVENTE

O LES utilizado foi oriundo de um reator UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*), fornecido pela Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), localizada na cidade de Campina Grande, PB. O LES foi levado à estufa na temperatura de 110 °C permanecendo nesta durante 24 horas, para remoção uniforme de toda umidade presente no lodo. Após esse procedimento, o lodo foi triturado e homogeneizado numa peneira de 1,68 mm (12 mesh) e armazenado em recipiente de polietileno.

A ativação térmica/química do LES não foi necessária, pois um planejamento fatorial foi aplicado (apêndice) e verificou-se que a eficiência de remoção do corante

foi de 87%. Desta forma, a ativação não foi necessária, contribuindo para a diminuição de custos com o tratamento térmico e reagentes químicos.

4.3. SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental consistia num total de três reatores de fluxo ascendente contínuo com leito expandido e de seção circular, construídos com tubos de PVC com diâmetro interno de 0,1 m e altura média de 0,30 m (Figura 2 e 3), com volume de 2,0 L. O sistema experimental foi instalado sobre um suporte de PVC, que incluía uma base para fixação dos reatores a 0,16 m do solo, e os recipientes de PVC usados na alimentação do sistema com soluções padrões de corantes foram colocados em cima da bancada a 0,85 m de altura do solo. Para o sistema aerado foi utilizado um aerador, constituído de uma bomba de ar, com potência de 5 Watts. Para a interligação entre os recipientes das soluções de corantes, reatores e frascos de coleta dos efluentes utilizaram-se mangueiras de polietileno com 12 mm de diâmetro e conexões em PVC.

A alimentação dos reatores com soluções de corantes ocorreu pela seção inferior dos reatores e a saída do efluente do reator pela parte superior lateral, obtendo assim um fluxo ascendente das soluções. Na parte interna de cada reator para o direcionamento do fluxo das soluções de corantes sobre todo o bioossólido utilizou-se de um cone invertido de PVC, onde na extremidade menor continha uma tela de poliéster com malha de 74 μ m (200 mesh), com a função de evitar a saída do bioossólido pela parte inferior dos reatores. Os efluentes dos reatores foram coletados em recipientes de vidro com capacidade de um 1,0 L.

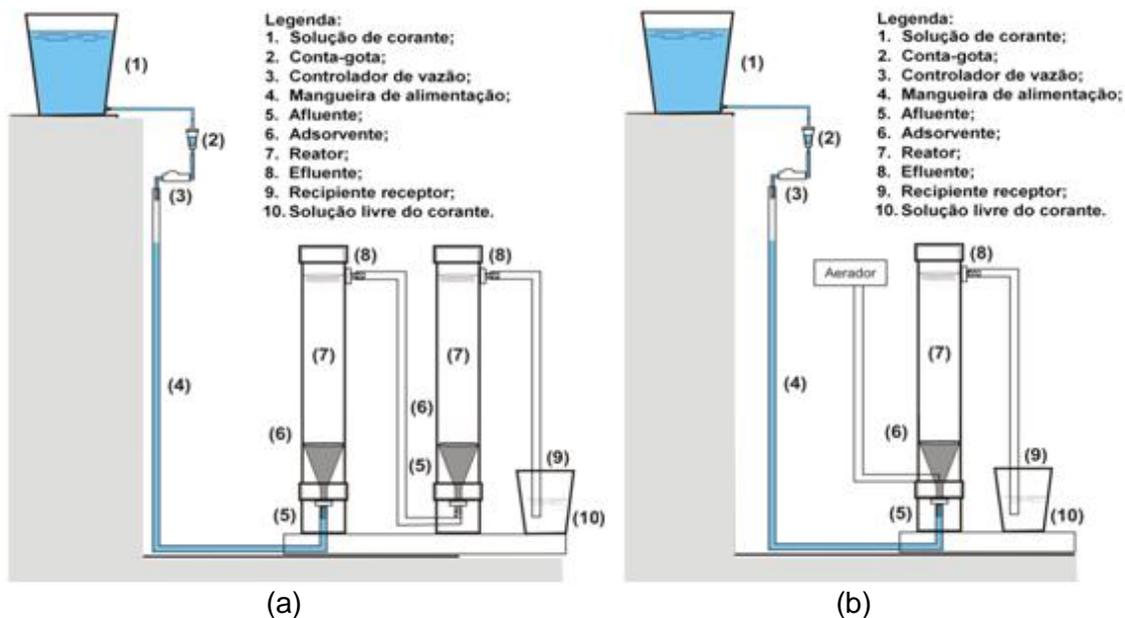


Figura 2 - Representação esquemática do reator: (a) em série e (b) aerado
 Fonte: Adaptada de BARROS et. al., 2005.



Figura 3 – Reatores utilizados no experimento de adsorção: (a) em série e (b) aerado
 Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Para o sistema em série, foram acondicionados dois reatores (Figura 2a) e um reator para o sistema aerado (Figura 2b), com uma massa média de 80 g de lodo (definido pelo planejamento fatorial em anexo), em cada reator. Soluções de 100 mg L⁻¹, dos três corantes separadamente, foram utilizadas para a determinação da eficiência de cada reator.

A vazão afluente do reator foi controlada por dispositivo médico-hospitalar usado na aplicação endovenosa de soro fisiológico (kits equipo soro) e foi de 500 mL

dia⁻¹. Tendo como volume médio total fornecido de 30 L para cada reator durante todo o período de operação. O sistema experimental foi monitorado durante 60 dias, para cada corante. Para a caracterização do efluente, as análises foram realizadas em duplicatas.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO LODO E DO EFLUENTE

A Figura 4 representa todo o esquema de estudo de adsorção, desde a etapa de tratamento do LES até os parâmetros que foram selecionados para a caracterização das soluções dos corantes e do LES antes e após o processo de adsorção.

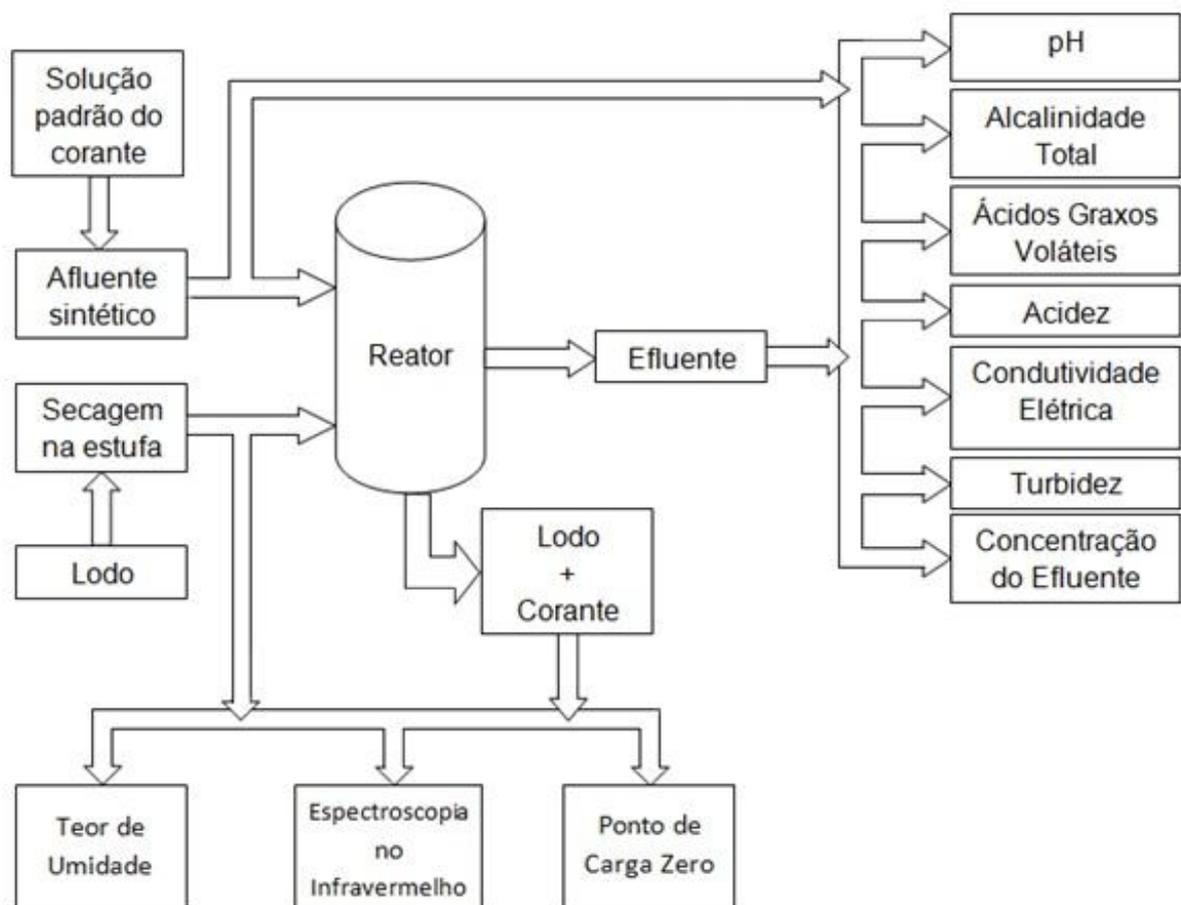


Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental do processo de adsorção e caracterização das amostras de LES e dos corantes

4.4.1. Caracterização do adsorvente

Amostras dos LES *in natura* e após o período de operação do sistema experimental dos reatores foram submetidos à secagem em estufa à temperatura de 110 °C durante 24 horas. O LES foi caracterizado através do Teor de Umidade, Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho e Ponto de Carga Zero. O restante do material contaminado foi acondicionado, separadamente, em recipientes de polietileno e devidamente etiquetado, sendo armazenado em local seguro, para posterior descarte apropriado.

4.4.1.1. Teor de Umidade

Para a determinação do teor de umidade foram utilizadas cápsulas de porcelana lavadas e secas em estufa a 110°C, por 2 horas. Suas massas foram medidas, após completo esfriamento em dessecador, e posteriormente identificadas como [cápsula]. Em seguida, foram pesadas as cápsulas com as amostras, identificadas como [cápsula+amostra úmida].

As cápsulas contendo as amostras de LES foram colocadas em estufa a 110°C, por 24 horas, para eliminação de toda umidade contida no lodo. Após a secagem, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas em dessecadores. Após o completo esfriamento, as massas das cápsulas, contendo as amostras secas, foram medidas e identificadas como [cápsula+amostra seca] (PIVELI, 1996). Feito isso, teor de umidade pode ser calculado utilizando a equação 1:

$$Umidade(\%H_2O) = \frac{[cápsula + amostra úmida] - [cápsula + amostra seca]}{[cápsula + amostra úmida] - [cápsula]} \cdot 100\% \quad (1)$$

4.4.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Este experimento foi realizado no LASOM – Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal, DQ/CCEN na Universidade Federal da Paraíba. As amostras de adsorventes foram secas em estufa por um período de 12 h, a 110°C.

Posteriormente, foram trituradas e misturadas com KBr, prensadas sob vácuo. O espectro de leitura variou na faixa de 400-4000 cm^{-1} . O equipamento utilizado para obtenção dos espectros na região do infravermelho foi um espectrofotômetro BOMEM com transformada de Fourier Bruker, modelo MB-100M.

4.4.1.3. Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO e ROBLES, 2004). O procedimento consistiu em misturar 100 mg do adsorvente (LES) em 50 ml de solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} , em 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustadas com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L^{-1} . Após 24 h de contato, sob agitação constante, em uma mesa agitadora orbital Marconi MA140, em temperatura ambiente, o pH das soluções foi medido.

Com os valores obtidos foi construído um gráfico de pH final versus pH inicial. Com a média entre os pontos que tendem a um mesmo valor, calcula-se o PCZ que corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

4.4.2. Caracterização do efluente

4.4.2.1. Concentração do efluente (corante residual)

A determinação da capacidade da adsorção (q) do corante pela superfície sólida (LES) descrita na equação (2):

$$q = \left(\frac{C_i - C_f}{m} \right) \cdot V \quad (2)$$

Onde: C_i = concentração inicial do corante (mg.L^{-1}); C_f = concentração final do corante (mg.L^{-1}); m = massa do biossorvente na mistura reacional (g); V = volume da mistura reacional (L).

A eficiência de remoção do adsorvente foi calculada pela percentagem de remoção do adsorvato em solução (equação 3). Podendo ser usada para orientação aproximada, mais adequada para a análise de materiais adsorventes:

$$E = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

Onde: C_i = concentração inicial do corante (mg L^{-1}); C_f = concentração final do corante (mg L^{-1}).

A determinação da concentração de corante residual foi feita através de espectrofotometria na região UV-visível, utilizando um espectrofotômetro Agilent HP 8453. Os comprimentos de ondas foram 390, 617 e 504 nm, para os corantes amarelo, azul e vermelho, respectivamente.

4.4.2.2. pH

A medida do pH foi obtida por um pHmetro Tecnal – 3MP.

4.4.2.3. Alcalinidade Total

É determinada por titulação da amostra com ácido forte, ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizando um pHmetro para observar a mudança de pH, anotando o volume gasto de ácido para abaixar o pH da amostra até 4 (APHA et. al., 2005). Os resultados são expressos em miligrama de carbonato de cálcio por litro ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$).

4.4.2.4. Ácidos Graxos Voláteis

Os ácidos graxos voláteis são determinados por titulação da amostra com uma base forte, hidróxido de sódio (NaOH), usando um pHmetro para observar a mudança de pH, conferindo o volume gasto da base para elevar o pH da amostra de 4 a 7 (APHA et. al., 2005). Os resultados são expressos em miligrama de ácido acético por litro ($\text{mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$).

4.4.2.5. Acidez

A acidez é determinada por titulação da amostra com uma base forte, hidróxido de sódio (NaOH), usando um pHmetro para observar a mudança de pH, conferindo o volume gasto da base para elevar o pH da amostra de 3,7 a 8,3 (APHA et. al., 2005). Os resultados são expressos em miligrama de ácido acético por litro ($\text{mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$).

4.4.2.6. Condutividade Elétrica e Turbidez

A medida da condutividade elétrica e turbidez foram realizadas através da utilização da Sonda multiparâmetro HORIBA – U-500/DV326E2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos do estudo da remoção de corantes reativos presentes em efluentes têxteis utilizando um adsorvente alternativo obtido a partir do lodo de estações de tratamento de esgoto sanitário.

O capítulo inicia com os dados referentes à caracterização do biossólido em relação ao teor de umidade, espectroscopia na região do infravermelho e ponto de carga zero.

Em seguida são apresentados os resultados referentes à caracterização das amostras do efluente pelos métodos: pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis, acidez, condutividade elétrica, turbidez e sorção dos corantes.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

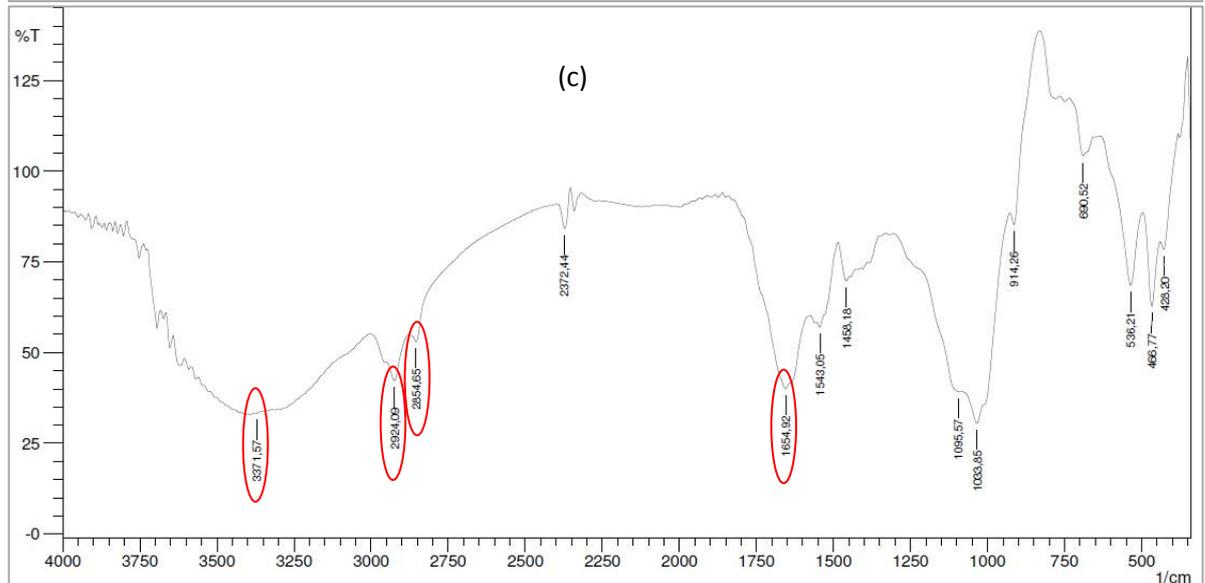
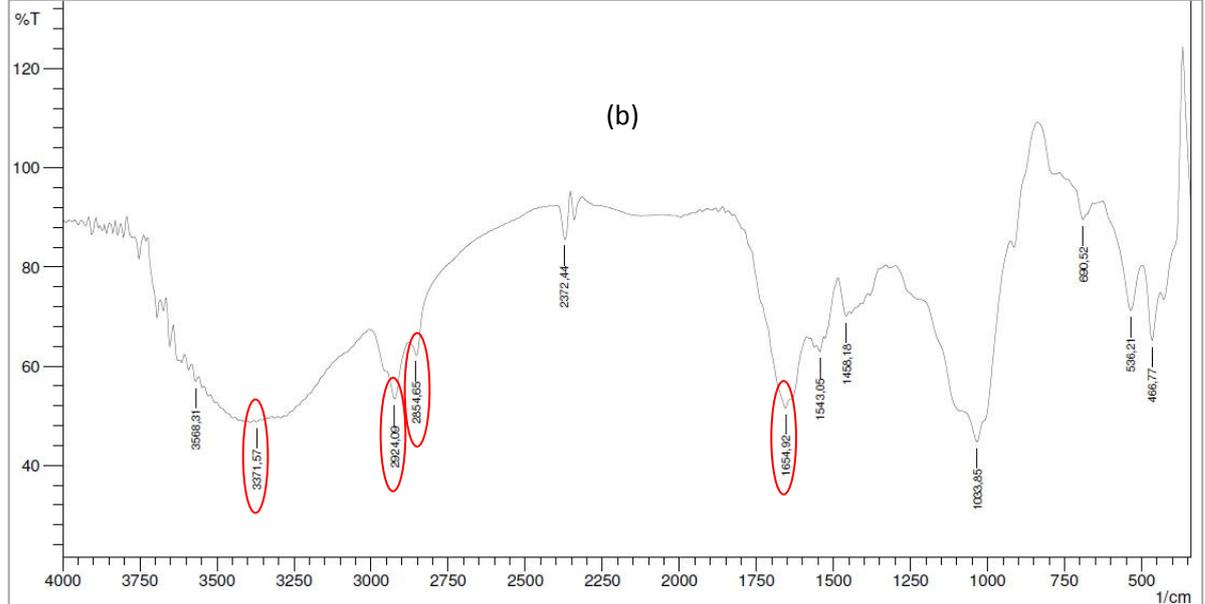
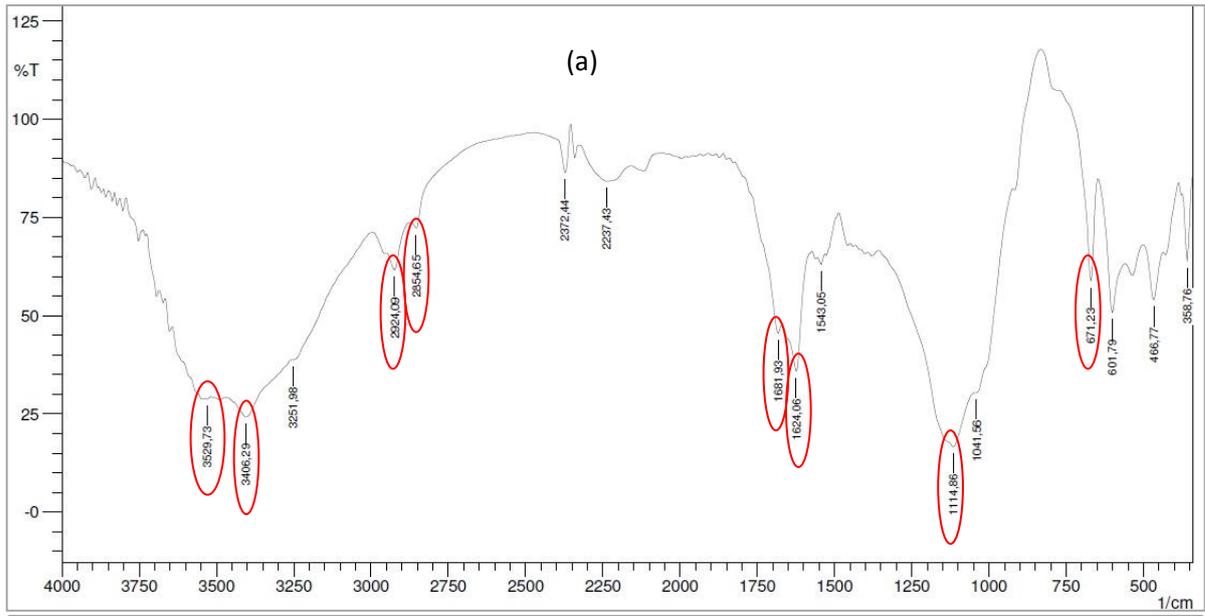
5.1.1. Teor de Umidade

Foi encontrado um teor de umidade de 93,18%, ou seja, a concentração de sólidos situa-se na faixa de 6,82%, valor normalmente encontrado nas estações de tratamentos. E essa determinação é importante, pois em teores elevados, terá um gasto maior de energia para redução do volume para sua utilização.

Estes resultados são semelhantes aos encontrados por ANDREOLI et al. (2001) durante o processo de secagem para higienização do LES, que encontraram um teor de umidade de 95%.

5.1.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Na Figura 5, são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho do LES puro e do LES adsorvido com o corante.



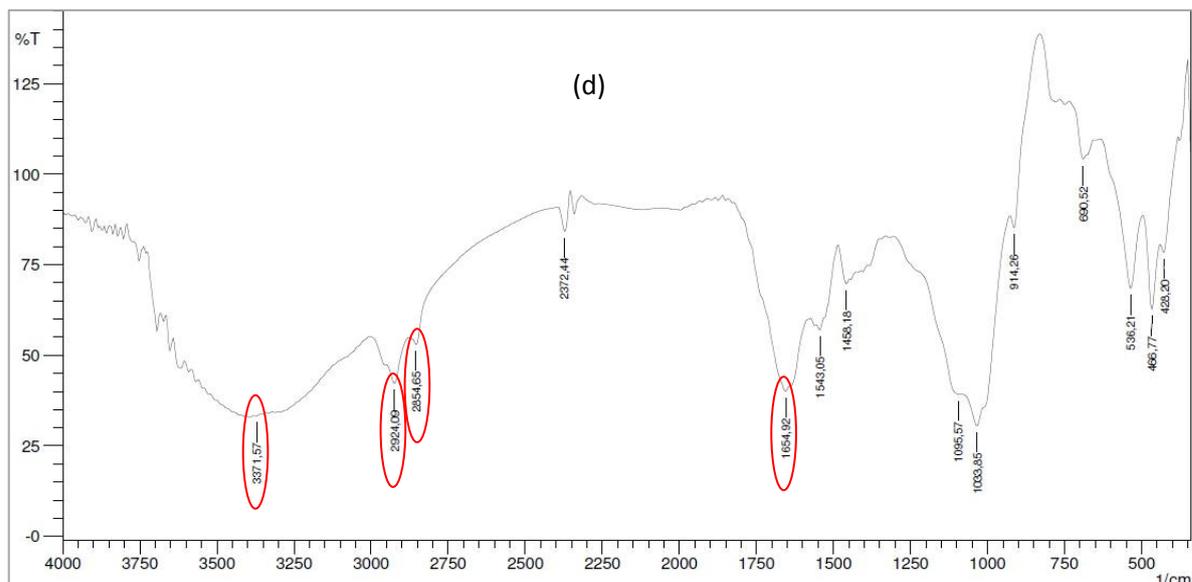


Figura 5 – Espectro de absorção no infravermelho: (a) LES antes da adsorção (b) LES após adsorção corante amarelo, (c) LES após adsorção corante azul e (d) LES após adsorção corante vermelho.

Analisando a Figura 5a, espectro de absorção no infravermelho do LES antes da adsorção, se notam bandas em 3529 e 3406 cm^{-1} que são atribuídas aos modos de deformação axial (estiramento) assimétrica e simétrica do N-H livre, correspondente aos grupos das aminas primárias. As bandas de N-H são mais agudas do que as bandas correspondentes de O-H (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). As duas bandas em 2924 e 2854 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 , respectivamente. A banda em 1624 cm^{-1} pode ser devida à deformação angular simétrica no plano de N-H das aminas primárias e como o composto está associado, apresenta também uma frequência ligeiramente mais alta em 1681 cm^{-1} . A banda em 1114 cm^{-1} corresponde a deformação axial (estiramento) do grupo C-N das aminas e estão acopladas com a deformação axial das ligações adjacentes da molécula. A banda em 671 cm^{-1} corresponde a deformação angular simétrica fora do plano do grupamento N-H, a posição desta banda é sensível à formação de ligação hidrogênio (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Nas Figuras 5b, 5c e 5d, após a adsorção dos corantes amarelo, azul e vermelho, respectivamente, observa-se que as duas bandas em 2924 e 2854 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 ,

respectivamente, apresentam os mesmos valores de onda antes e após a adsorção do corante, indicando que esse grupo não participa do processo de adsorção.

Ainda nas Figuras 5b, 5c e 5d, comparando-se o espectro do LES antes da adsorção com os espectros do LES contendo os corantes, observam-se diferenças entre os perfis dos espectros. Observa-se o desaparecimento da banda em 3406 cm^{-1} e um aparecimento de uma banda larga na região de 3371 cm^{-1} devido ao estiramento O-H das moléculas de água que se encontram adsorvida à superfície através de ligações de hidrogênio (PAVIA et al., 1996). O aparecimento da banda na região de 1654 cm^{-1} refere-se à deformação angular do amino dos sais de aminas primárias responsáveis pelos sítios de sorção (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os resultados obtidos através da espectroscopia na região do infravermelho indicam o sucesso na adsorção dos corantes pelo LES, confirmado pelo desaparecimento das bandas dos grupos amina, confirmando a ligação dos corantes nesses sítios.

5.1.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O resultado obtido para o PCZ foi calculado pela média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, mostrados na Figura 6, onde também se observa que o valor encontrado de 7,43.

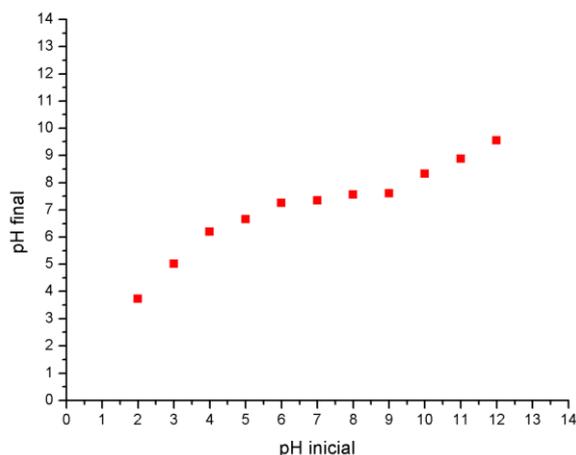


Figura 6 – Determinação do ponto de carga zero do LES.

Fazendo-se uma comparação entre os dados obtidos com o pH da solução dos corantes (corante amarelo GR = 6,5; corante azul GN = 5,7 e corante vermelho RB = 5,5), menor do que o pH_{PCZ} do adsorvente, ou seja, $pH < pH_{PCZ}$, acredita-se que a adsorção ocorra pela atração de grupos aniônicos do corante em relação à carga superficial positiva do LES. Nestes casos, a porcentagem de remoção de corantes aniônicos costuma ser alta (SENTHILKUMAAR et al., 2006).

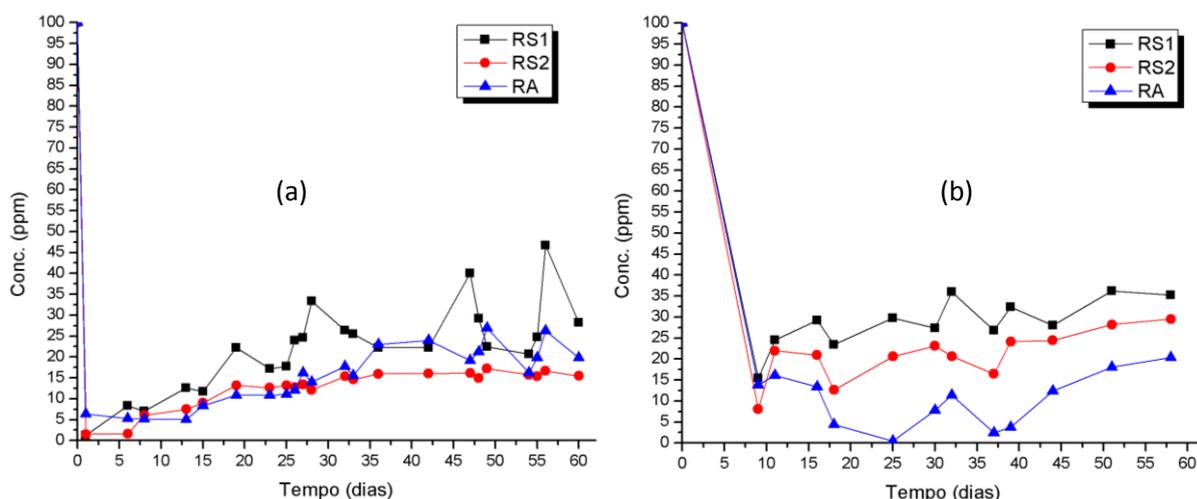
SCHIMMEL (2008), utilizando carvão ativado comercial como adsorvente de corantes reativos obteve o valor de PCZ de 8,10, também concluindo que abaixo desse pH a superfície do adsorvente apresenta carga superficial positiva, favorecendo a adsorção dos corantes.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Para caracterizar o efluente foram determinados alguns parâmetros, os quais representam as suas características físicas e químicas, a fim de comparação com o que estabelece a resolução CONAMA nº430 de 2011, sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em sistemas aquáticos.

5.2.1. Capacidade de Adsorção

A Figura 7 mostram os resultados de concentração dos corantes no efluente dos reatores.



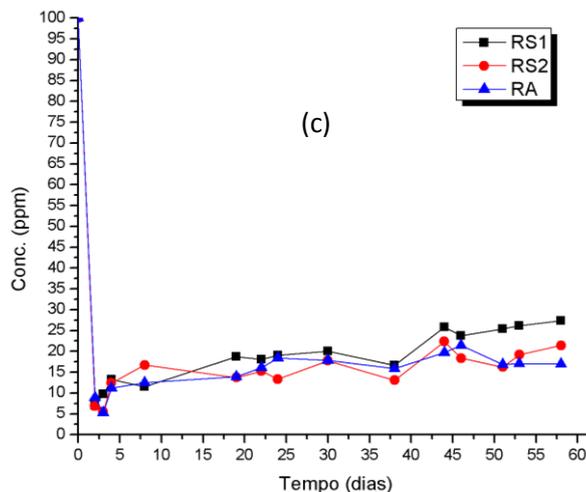


Figura 7 – Comportamento da Concentração do Efluente após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.

As medidas de absorvância são feitas a fim de se acompanhar a variação da concentração dos efluentes. E a Figura 7 mostra que ocorreu um rápido decréscimo na concentração do corante logo no início do processo de adsorção. Resultados semelhantes foram relatados por Chen e Chu (2002) que avaliaram a utilização da biomassa seca de lodo ativado para adsorção de várias classes de corantes têxteis à temperatura constante. Os testes de adsorção mostraram que a biomassa teve afinidade para adsorver corantes aniônicos, no início do processo.

Após passagem pelo LES, o efluente contendo o corante amarelo reduziu a concentração inicial de 100 ppm para 1,2 ppm em 2 dias, obtendo assim uma remoção máxima de 98%, calculado utilizando a equação 3. Durante os 60 dias de duração do experimento, a concentração média final foi 16,6 ppm, obtendo assim um eficiência de cerca de 83% de remoção.

Após um período de 9 dias, a solução do corante azul apresentou uma concentração de 8,0 ppm, mostrando uma remoção máxima de 92%. Após os 60 dias a concentração ficou em torno 20 ppm, com eficiência de remoção de cerca de 80%. Resultados similares foram obtidos com a solução de corante vermelho que apresentou um mínimo de 5,5 ppm em 2 dias, com remoção máxima de 94%. Durante os 60 dias a redução média foi para 16,35 ppm, obtendo assim um rendimento médio de 84% de remoção.

A eficiência, dependendo do tipo de tratamento, apresentou remoção de 77% dos corantes para os reatores da primeira série (RS1), 84% para os reatores da segunda série (RS2) e 86% para os reatores aerados.

RUTZ et al. (2008), ao pesquisarem sobre a utilização dos rejeitos da fabricação da alumina como material adsorvente de corante têxtil amarelo remazol, obtiveram uma remoção em torno de 95%, com valores próximos aos encontrados neste trabalho.

Ainda na Figura 7, pode-se observar que a partir do 10^o dia, as concentrações do corante se elevam, gradualmente, até cerca de 30 dias, mostrando que o lodo atingiu o equilíbrio.

Como na Resolução 430 (CONAMA, 2011) não é permitido, no lançamento de efluentes, a presença de cor proveniente de fontes antrópicas, os resultados são promissores para eliminação de cor em efluentes, após adsorção por LES.

Na Figura 8 são representadas as variações da capacidade de adsorção dos corantes pelo LES em função do tempo de operação.

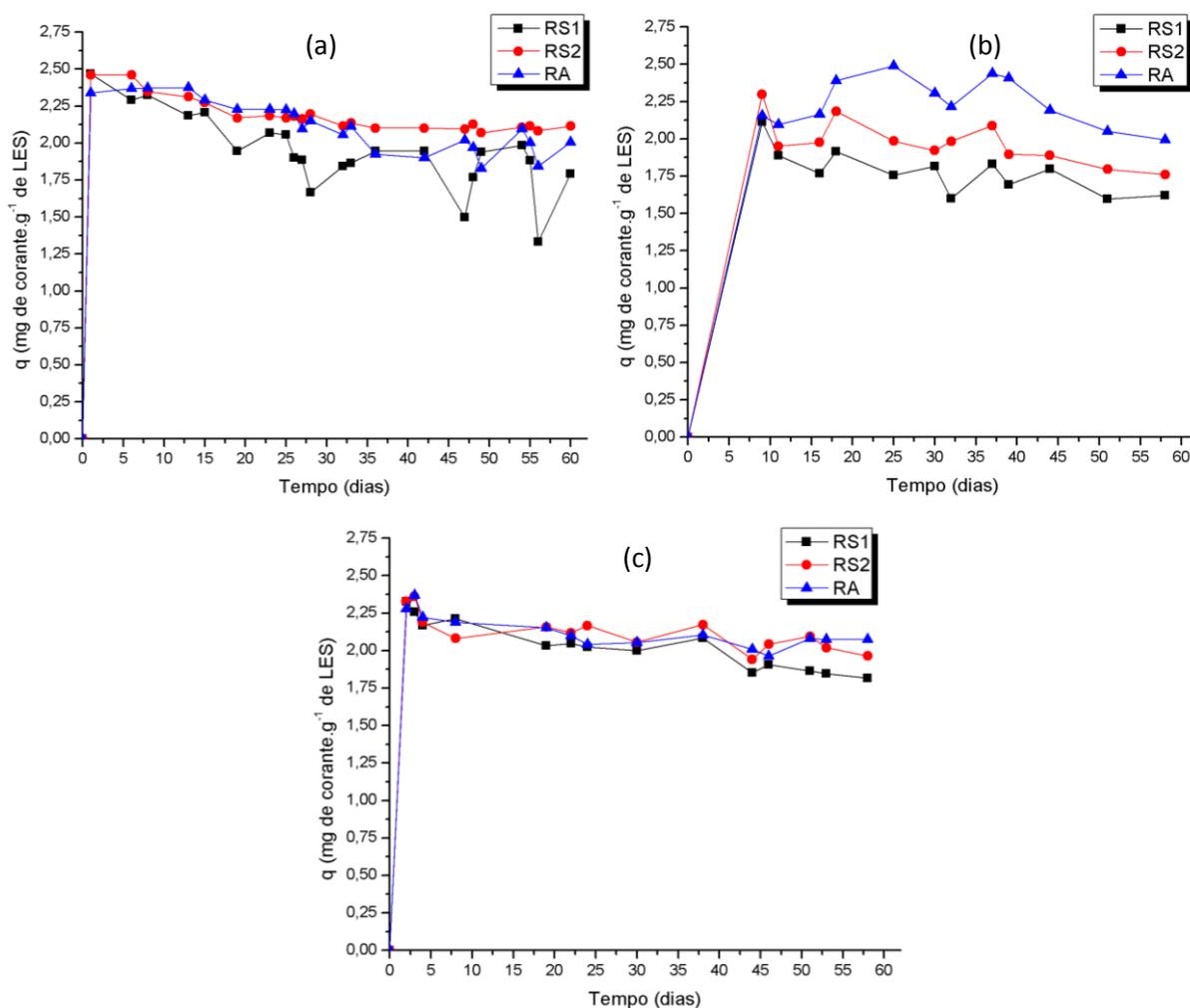


Figura 8 – Comportamento da capacidade de sorção após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.

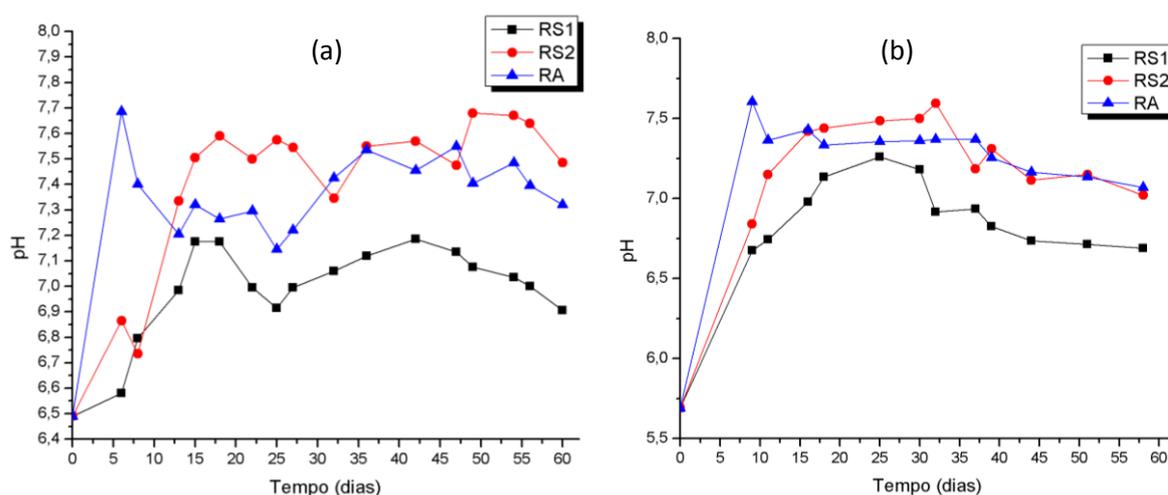
Analisando a Figura 8, observa-se que todos os resultados obtidos mostram um aumento da capacidade de biossorção quando comparados com o valor inicial, devido ao estabelecimento do processo de captura do corante pela superfície do LES.

Utilizando a equação 2 é possível obter a capacidade de adsorção dos corantes. Para o corante amarelo a capacidade de adsorção variou entre 1,3 e 2,4 mg de corante g^{-1} LES. Para o corante azul variou de 1,6 e 2,4 mg de corante g^{-1} LES; para o corante vermelho a variação foi de 1,8 a 2,3 mg de corante. g^{-1} de LES.

CARVALHO et al. (2010) utilizando zeólita sintética como adsorvente para adsorver corante reativo, obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de 1,14 mg de corante g^{-1} de adsorvente.

5.2.2. pH

Na Figura 9 são apresentadas as alterações nos valores de pH das soluções de corantes durante todos experimentos.



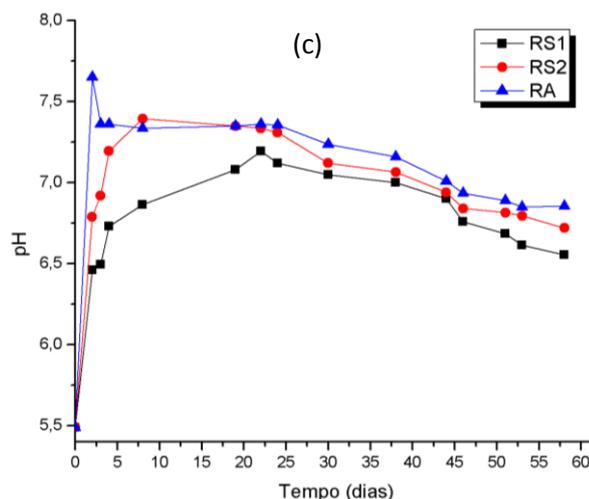


Figura 9 – Valores de pH dos efluentes durante o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.

Pode-se observar pela Figura 9 que ocorreu um rápido aumento do pH dos efluentes nos primeiros 5 dias de contato e após este período houve tendência de diminuição até a estabilização, em torno de pH 6,5 a 7,5. Para o corante amarelo o pH do efluente elevou de 6,5 para 7,2 e 7,6 em RS1 e RS2, respectivamente, em 15 dias. Para o corante azul o pH do efluente elevou de 5,7 para 7,2 e 7,5 em RS1 e RS2, respectivamente, em 25 dias. Para o corante vermelho o pH do efluente elevou de 5,5 para 7,2 e 7,3 para RS1 e RS2, respectivamente, em 22 dias.

O principal mecanismo envolvido na adsorção é a interação eletrostática entre os grupamentos protonados (NH_3^+) do lodo e os grupos sulfonatos negativamente carregados do corante. E essa interação ocorre em valores de pH inferior a 7,43, confirmado pelo PCZ (DEBRASSI et al., 2011).

Conforme há o aumento do pH, o número de sítios carregados positivamente diminui, aumentando os sítios carregados negativamente e, conseqüentemente, reduzindo a adsorção do corante devido à repulsão eletrostática. Dessa forma, em valores de pH mais elevados, acima de 7,43, a adsorção pode ser atribuída às ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio e nitrogênio dos corantes e os grupos hidroxilas do LES e às interações hidrofóbicas entre os anéis aromáticos do corante e a cadeia alquílica dos derivados (CHATTERJEE et. al., 2007). Além disso, em pH alcalino o excesso de íons OH^- compete com os corantes pelos sítios de adsorção (TABAK et. al., 2010). Foi observado comportamento semelhante em

estudos anteriores com derivados de quitosana e os mesmos corantes (CHATTERJEE et. al., 2007; KANNAN et. al., 2008; DEBRASSI et. al., 2011).

Nos sistemas aerados (RA) o valor inicial de pH foi maior devido à oxidação dos ácidos voláteis presentes no LES, indicando assim a transferência de oxigênio e oxidação da matéria orgânica (MATSUMOTO et. al., 2005). Os valores de pH para o efluente dos reatores aerados para os corantes amarelo, azul e vermelho foram, respectivamente, 7,6, 7,6 e 7,6, maiores que os valores de pH das soluções dos corantes antes do processo de adsorção (amarelo GR = 6,5; para o corante azul GN = 5,7 e para o corante vermelho RB = 5,5). Após cerca de 20 dias o pH dos efluentes de todos os sistemas diminuiu ligeiramente, mantendo-se praticamente constante durante o restante do período de testes. Isto pode ser considerado um indicativo de que houve saturação dos sítios de ligação.

O efluente se enquadra dentro das legislações da Resolução 430/2011, do CONAMA, onde se determina que os efluentes só podem ser lançados se apresentarem pH na faixa de 6,0 a 9,0. Valores de pH fora desta faixa, podem resultar em impactos negativos ao ambiente, como por exemplo, na inibição parcial ou completa dos processos metabólicos (naturais) dos microorganismos envolvidos na estabilização da matéria orgânica, especialmente pelo processo anaeróbio. Valores de pH acima de 10,0 ou abaixo de 4,0 podem ser indícios de contaminação por efluentes industriais (VIEIRA, 2010).

Os valores encontrados por Barros et al. (2002), estudando o processo de adsorção de contaminantes, mostraram comportamento adsorptivo semelhante aos encontrados neste trabalho, com valores de pH iniciais mais baixos nos primeiros dias do processo de adsorção, com aumento progressivo ao longo do tempo. Segundo este pesquisador, o comportamento observado no qual o fenômeno de adsorção ocorre devido ao aumento das cargas positivas da superfície do adsorvente, é proporcionado pelo mecanismo de protonação dos sítios ligantes do lodo devido à ação hidrolítica da solução aquosa dos corantes. Este processo tem como resultado final a ocupação destes sítios na superfície adsorvente pelo corante.

5.2.3. Alcalinidade Total

Os valores referentes à alcalinidade total em função do tempo de contato dos corantes com o LES, em cada um dos reatores, estão apresentados na Figura 10.

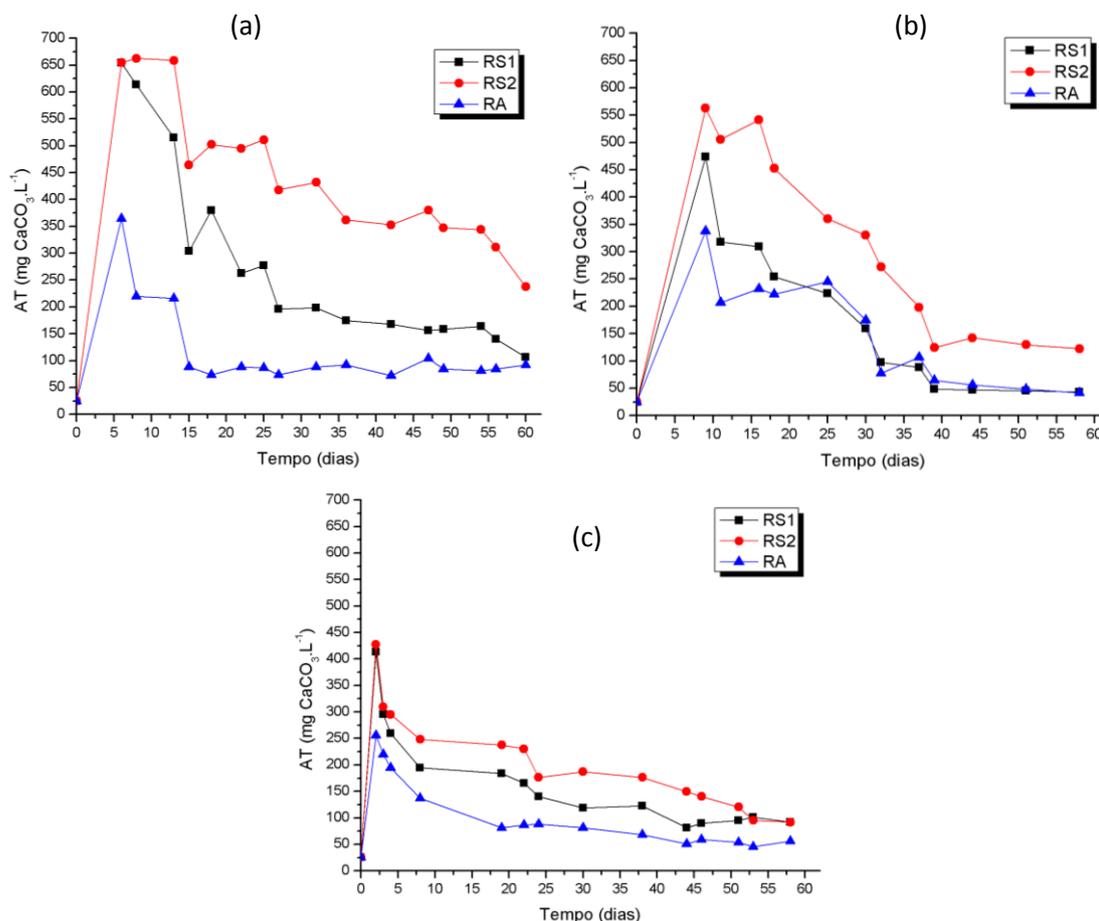
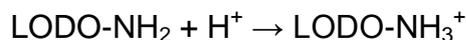


Figura 10 – Valores de Alcalinidade Total após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.

Na Figura 10 observa-se que a alcalinidade total dos efluentes contendo corantes nos reatores das séries (RS1) apresentaram o valor médio, após 6 dias, de 513 mg CaCO₃ L⁻¹ e o valor médio final de 80 mg CaCO₃ L⁻¹. Nos reatores das séries (RS2), o valor médio inicial foi de 548 mg CaCO₃ L⁻¹ e o valor médio final, após 60 dias, foi de 150 mg CaCO₃ L⁻¹. Já no reator aerado (RA), os valores foram inicialmente de 319 mg CaCO₃ L⁻¹ reduzindo para a média de 63 mg CaCO₃ L⁻¹. Desta forma, a redução da alcalinidade total foi de, em média, 79,05%.

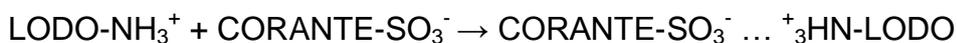
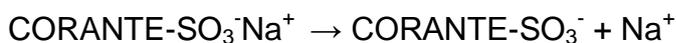
A elevação da alcalinidade total é devido liberação de espécies alcalinas do próprio LES. As amins apresentam reação alcalina, podem se fixar a um próton,

por terem um par de elétrons não-compartilhado do nitrogênio, como demonstrado a seguir:



O fato da afinidade do nitrogênio pelo próton aumenta por causa do efeito elétron-repelente dos grupos do LES. O próton é atraído com maior intensidade devido o aumento da densidade eletrônica N (SOLOMONS, 2005).

Como a alcalinidade da água é uma medida de sua capacidade em reagir com ácidos para atingir determinado valor de pH devido a sais de ácidos fracos (FARIAS, 2006), e como os corantes aniônicos são corantes ácidos, possuem uma alcalinidade total de 25 mg CaCO₃ L⁻¹, e os resultados mostram que ocorreu uma redução da concentração dos corantes, pois ocorre uma redução gradativa da alcalinidade total, mostrando redução dos corantes adsorvidos pelos grupos aminos, demonstrado a seguir:



5.2.4. Ácidos Graxos Voláteis

Os valores referentes à concentração de ácidos graxos voláteis em função do tempo de contato dos corantes com o LES, em cada um dos reatores, estão apresentados na Figura 11.

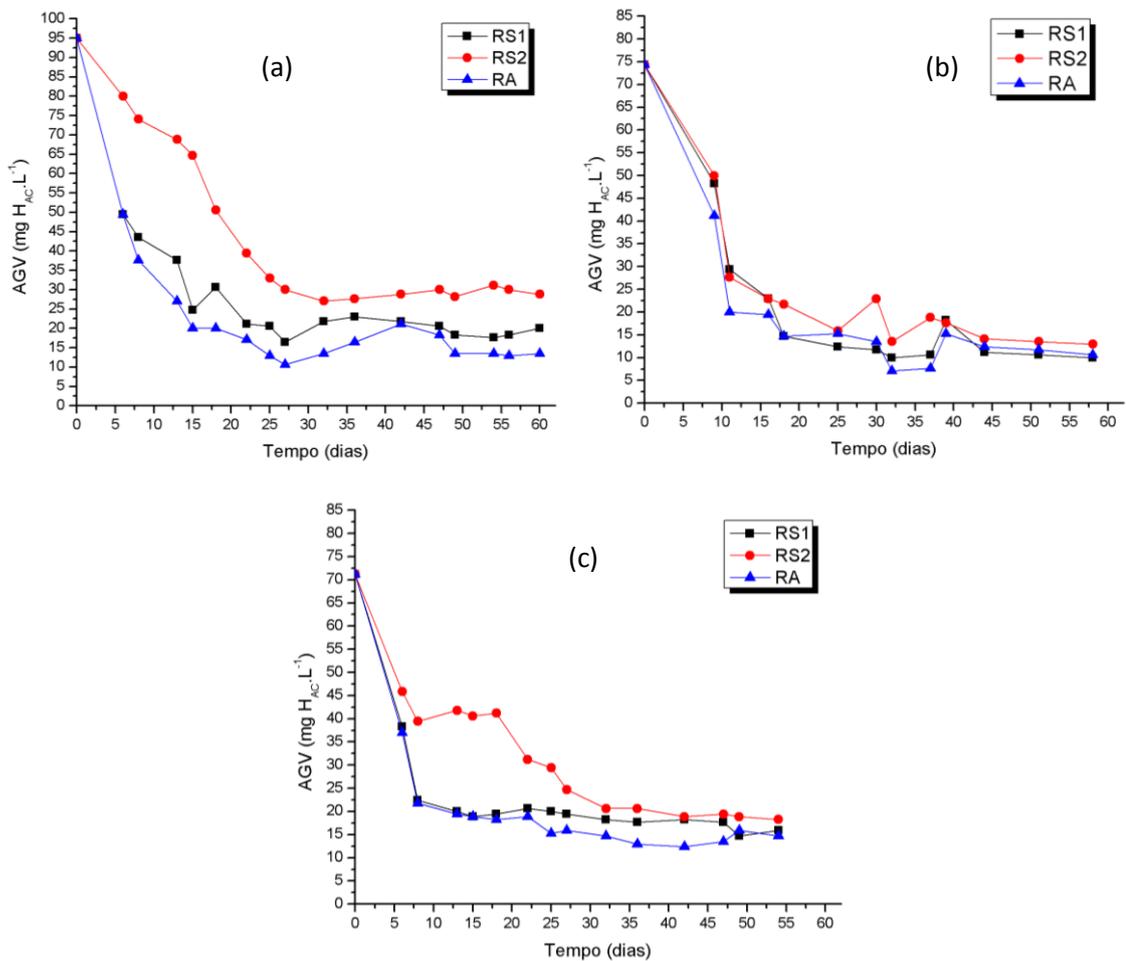


Figura 11 – Comportamento dos Ácidos Graxos Voláteis após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.

Observando a Figura 11, nota-se o valor médio da concentração de ácidos graxos voláteis, após o início do processo, para os reatores RS1 com média de $80 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$ foi decrescendo até alcançar valor médio final de $15 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$. Para reatores RS2 o valor médio dos ácidos graxos voláteis de $80 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$ foi reduzindo até alcançar valor médio final de $19 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$. O valor médio dos ácidos graxos voláteis no início do processo para os reatores aerados RA de $80 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$ foi decrescendo até alcançar valor médio final de $12 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$.

O decréscimo da concentração de ácidos graxos voláteis no material efluente do reator é um indicativo da eficiência do processo de tratamento. Como os ácidos graxos voláteis são a medida da concentração de ácidos consumidos durante o processo de adsorção do lodo, sendo estes ácidos orgânicos originados do efluente

de corantes, apresentaram reduções dos ácidos orgânicos em todos os sistemas realizados, sempre próximos de 81%.

VARELA et al. (1998), ao utilizar um sistema compacto de tanque séptico seguido de filtros anaeróbios (1ª fase), obtiveram valor médio de ácidos graxos voláteis em torno de $39 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$, valor superior dos encontrados nesse trabalho.

5.2.5. Acidez

Analisando a Figura 12, abaixo, nota-se que os valores médios da acidez para os primeiros reatores das séries (RS1) no início do processo se situaram em torno de $120 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$ e decrescendo até alcançar o valor médio final de $37 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$. Os valores médios da acidez para os segundos reatores das séries (RS2) no início do foi de $120 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$ e decrescendo até o valor médio final de $48 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$. Para os reatores aerados (RA) a acidez reduziu de $120 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$ para $30 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{ L}^{-1}$.

A redução da acidez nas amostras do efluente mostra a diminuição da capacidade de adsorção do LES com o passar do tempo, visto que sua acidez está diretamente relacionada com sua reatividade. Esses grupos são responsáveis pelas reações de quelação dos corantes, reações de troca de cátions, formação de sais e de complexos com constituintes inorgânicos (LAURENTI, 1997), indicando alta capacidade do LES em adsorver os corantes no início do processo e, a medida que o LES satura, capacidade ou reatividade do LES com os corantes reduz gradativamente.

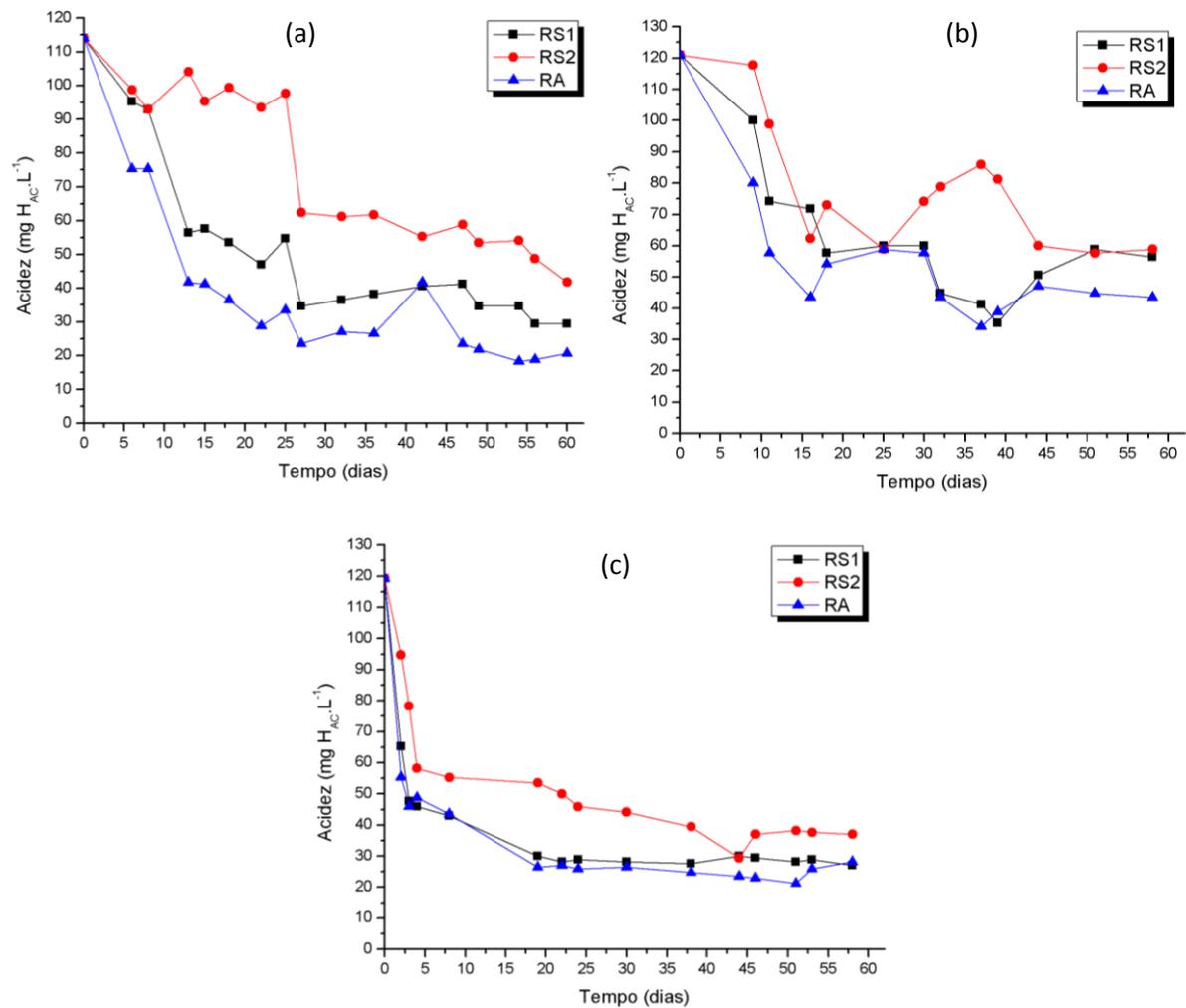


Figura 12 – Comportamento da Acidez após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.

LEIFELD et al. (2009), ao avaliar a eficiência entre filtros biológicos anaeróbios para o tratamento de efluente de abatedouro com diferentes sistemas de alimentação, reduziram a acidez dos reatores para uma média de $79,4 \text{ mg H}_{\text{AC}} \text{L}^{-1}$, tendo valores próximos com os encontrados neste trabalho.

5.2.6. Condutividade Elétrica

A Figura 13 mostra uma diminuição significativa da condutividade elétrica, após o 6º dia, para os primeiros reatores das séries (RS1) de em média $2,26 \text{ mS cm}^{-1}$ para em média $0,87 \text{ mS cm}^{-1}$, para os segundos reatores das séries (RS2) em

média $2,60 \text{ mS cm}^{-1}$ para em média $0,93 \text{ mS cm}^{-1}$ e para os reatores aerados (RA) de em média $2,56 \text{ mS cm}^{-1}$ para em média $0,87 \text{ mS cm}^{-1}$. Obtendo valores inferiores a 3 mS cm^{-1} durante todo o período de operação.

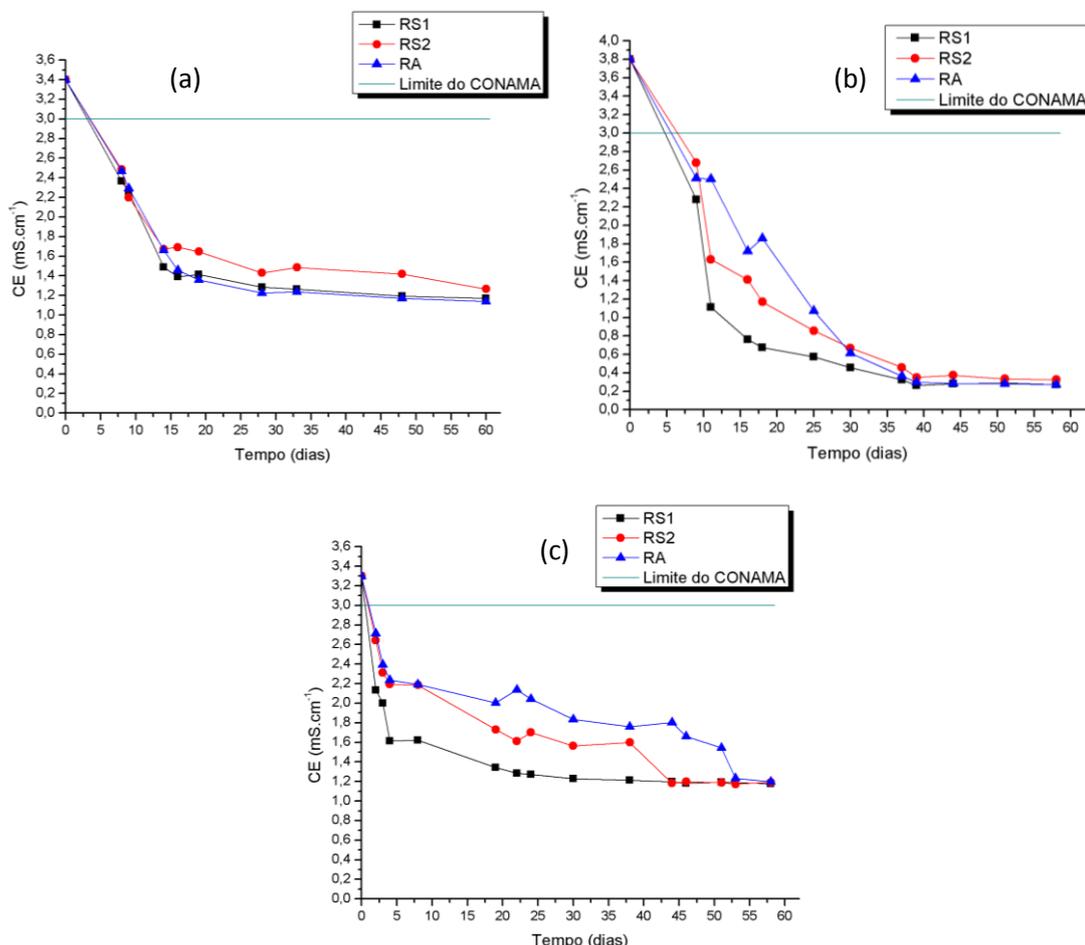


Figura 13 – Comportamento da Condutividade Elétrica após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.

A condutividade elétrica deve ser menor que 3 mS cm^{-1} , segundo a resol. 430 (CONAMA, 2011), porque no caso de lançamento de efluentes em solos, os líquidos com valores altos de condutividade aumentam o risco de salinização do solo, uma vez que a concentração de sais dissolvidos, em solução, é proporcional à condutividade elétrica.

Como a condutividade elétrica é uma medida da concentração das espécies iônicas dissolvidas, no caso os corantes, presentes em uma solução, os resultados indicam uma redução dos corantes, nos primeiros 30 dias de experimento. Isso pode ter ocorrido devido aos corantes no sistema terem sido adsorvidos pelo LES. Depois,

nota-se que não há mudança nos valores de condutividade elétrica, o que sugere a saturação do LES.

BOCCI et al. (2010), estudando a condutividade elétrica do efluente gerado da lixiviação de cinza de carvão, registraram perfil análogo ao encontrado neste trabalho, com uma queda significativa no início do processo que se manteve praticamente constante durante o tempo restante do processo experimental.

5.2.7. Turbidez

A Figura 14 mostra que os resultados da turbidez, após primeira leitura das amostras, para os primeiros reatores das séries (RS1) obtiveram um valor médio inicial de 24,52 UNT e reduzindo para um valor médio de 8,90 UNT, para os segundos reatores das séries (RS2) apresentaram no início um valor médio de 22,83 UNT e diminuindo pra um valor médio de 11,13 UNT e para os reatores aerados (RA) obtiveram um médio inicial de 21,26 UNT e reduzindo para um valor final médio de 10,49 UNT.

A água é considerada turva quando recebe certa quantidade de partículas que permanecem por algum tempo em suspensão, estas partículas, os corantes, que são oriundas das indústrias têxteis. Os resultados mostraram a boa eficiência dos sistemas na redução da turbidez, com média de remoção de 55,2%, que pode ser atribuída à adsorção do corante (HENRY-SILVA e CAMARGO, 2008).

A resolução 430/2011, do CONAMA, estabelece que a turbidez de um efluente, no momento do lançamento em águas de classe 2, deve ser inferior a 40 UNT. Desta forma, a turbidez esteve abaixo de 40 UNT durante todo o processo experimental.

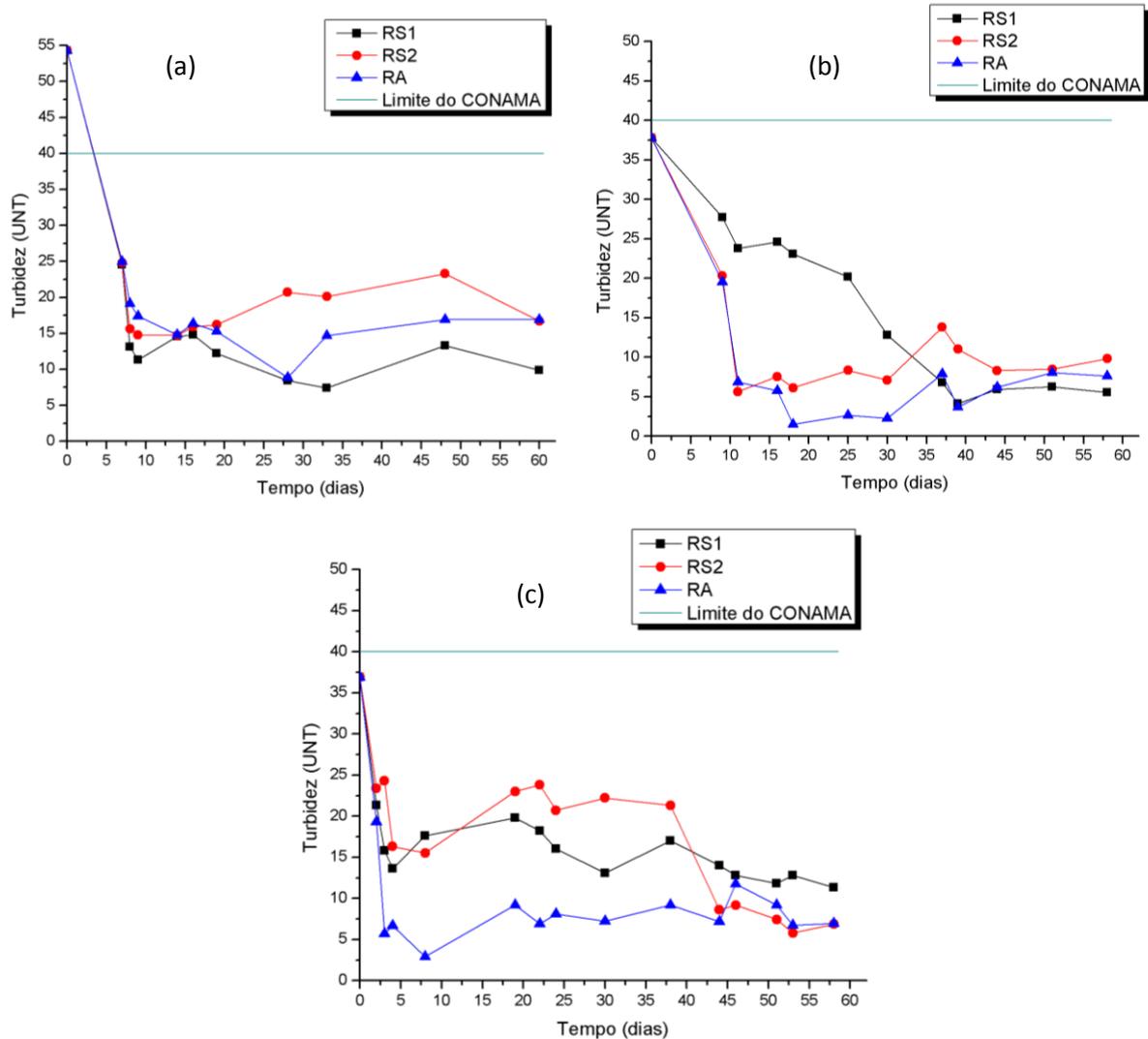


Figura 14 – Comportamento da Turbidez após o processo de adsorção dos corantes: (a) amarelo, (b) azul e (c) vermelho.

SILVA et al. (2007), estudando os efluentes provenientes de reatores anaeróbios de manta de lodo, obtiveram uma eficiência de remoção de 90% na turbidez, valor superior ao deste trabalho.

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

A adsorção dos corantes ocorreu de forma contínua durante o período de operação dos reatores onde o LES mostrou ser um bom adsorvente para utilização na remoção de corantes têxteis em solução aquosa.

A remoção foi satisfatória já que o LES não necessitou de nenhuma modificação química, sendo o corante eficientemente adsorvido e dando indicação da possibilidade de sua reutilização.

O processo de adsorção utilizando LES apresentou uma boa eficiência na remoção de corantes em solução, em média, de 83,01% durante todo período experimental, alcançando um valor máximo de 98,75%.

A capacidade de adsorção foi de 2,5 mg de corante g^{-1} LES, quando utilizados em condições ótimas de pH abaixo de 7,4, indicando que o LES é um material atrativo na remoção de corantes têxteis.

A determinação da alcalinidade total, ácidos graxos voláteis, acidez, condutividade elétrica e turbidez das amostras dos efluentes após o processo de adsorção, sugerem a boa eficiência do LES ao adsorver os corantes.

Os resultados foram promissores, em relação aos parâmetros físico-químicos medidos que são legislados, uma vez que o efluente após o tratamento se enquadrava na legislação vigente, em relação ao lançamento de efluentes em corpos d'água.

Os reatores aeróbios apresentaram os melhores resultados em relação aos parâmetros avaliados, destacando a eficiência de remoção de 86% durante o período de 60 dias. Os reatores em série apresentaram uma eficiência de remoção média de 81%.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a aplicação do processo de adsorção com o adsorvente proposto para outros tipos de corantes, de diferentes classes e de diferentes massas moleculares;
- Investigar a aplicabilidade deste adsorvente no tratamento de efluentes industriais reais;
- Estudo da adsorção de misturas de corantes para avaliar a seletividade do adsorvente;
- Realizar testes de toxicidade;
- Estudar o processo de adsorção em colunas de leito fixo utilizando o adsorvente na forma de “pellets” (pelotas) evitando possível perda de carga ocasionada devido à baixa granulometria do adsorvente;
- Realização de ensaios de dessorção e regeneração dos adsorventes;
- Determinação das entalpias de adsorção, de forma a concluir sobre o tipo de adsorção, física ou química, dos sistemas em estudo.

REFERÊNCIAS

8. REFERÊNCIAS

A Química das Cores [Revista eletrônica do Departamento de Química – UFSC]. Santa Catarina, 2008. Disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>. Acesso em abril de 2012.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6460/83 – **Tijolo maciço cerâmico – Verificação da Resistência à Compressão – Método de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P.; **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

AKSU, Z. **Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: a review**. Process Biochem. v. 40, p. 997-1026, 2005.

AKSU, Z. TEZER, S. **Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga Chlorella Vulgaris**. Process Biochem. v. 40, p. 1347, 2005.

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

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. **Intraparticle Diffusion of a Basic Dye Adsorption onto Sphagnum Peat**. Environ. Pollut., v. 56, p. 39-50, 1989.

AMIN N. K. **Removal of Reactive Dye from Aqueous solutions by Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Sugarcane Bagasse Pith**, Desalination, n. 223, p. 152–16, 2008.

ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A.C.F.; CHERUBINI, C.; TELES, C.R.; CARNEIRO, C.; FERNANDES, F. **Higienização do Lodo de Esgoto**. In: Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Cleverson Vitório Andreoli (coordenador), Rio de Janeiro: Rima, ABES, 2001.

APHA – AWWA- WPCF. **Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th edition. Wasghington D.C. American Public Health Association, 2005.

ARAMI, M.; LIMAEE N. Y.; MAHMOODI N. M.; TABRIZI N. S. **Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 288, p. 371- 376, 2005.

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

ARICAN, B.; GOKEAY, C. F.; YETIS, U. **Mechanistics of Nickel Sorption by Activated Sludge**. Process Biochemistry, v. 37, p. 1307-1315, 2002.

ATTWOOD, D.; Florence, A.T. **Surfactant Systems**, Chapman and Hall, London, p. 25, 1983.

BANAT, I. M.; NIGAM P.; SINGH D.; MARCHANT R. **Microbial Decolorization of Textile Dyecontaining Effluents: A Review**. Bioresource Technology, v. 58, p. 217-227, 1996.

BARROS Jr., L. M. B.; MACEDO, G. R.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, E. P.; E SILVA, S. F. **Remoção de Metais Pesados Presentes nas Águas de Produção de Campos de Petróleo**. In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química/ I Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Natal, CRRROM, 2002.

BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. **Avaliação do Processo de Biossorção de Níquel em Colunas Verticais Carregadas com Biossólidos**. In: Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, CD-ROM, 2005.

BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. **Processo de Biossorção de Metais Pesados em Bioreatores Carregados com Lodo de Esgoto**. In: Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Curitiba, CD-ROM, 2004.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. **An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System**. Process Biochemistry, v. 38, p. 1311-1316, 2003.

BOCCI, C. S.; LANGE, C. N.; CAMARGO, I. M. C. de. **pH e Condutividade Elétrica do Efluente Gerado da Lixiviação de Cinza de Carvão**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, 2010.

BOUCHER, A., SHEN, X., EDYVEAN, R.G.J., **Removal of Coloured Organic Matter by Adsorption onto Low-Cost Waste Materials**, Water Research, v. 31, nº. 8, p. 2084-2092, 1997.

BRANCO, S. M. **Hidrologia Aplicada à Engenharia Sanitária**. 3ª ed. São Paulo. CETESB/ACATESB, 1986.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2011). Resolução nº 430 - 13 de maio de 2011.

BRUNO, M., **Utilização de Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas de Carvão na Remoção de Corantes em Água**. Dissertação de Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear - Materiais, Autarquia Associada à Universidade São Paulo, São Paulo, 2008.

CARVALHO, T. E. M. de; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. de C.. **Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética**. *Quim. Nova*, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CHAGAS, W. F. **Estudo de Patógenos e Metais em Lodo Digerido Bruto e Higienizado para fins Agrícolas, das Estações de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador e da Penha no Estado do Rio de Janeiro**. Dissertação de Mestrado, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, 2000.

CHAKRABORTY, S.; BASU, J. K.; DE, S.; DASGUPTA, S. **Progress on Resource Reuse of Low-Cost Adsorbents for Wastewater Treatment with Heavy Metals**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 4732, 2006.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGUPTA, S.; BASU, J.K. **Adsorption Study for the Removal of a Basic Dye Experimental and Modeling**. *Chemosphere*, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B. P.; GUHA, A. K.; **Colloids Surf.**, v. 299, p. 146, 2007.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção Têxteis Sobre Quitosona: Condições, Modelagem e Otimização**, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa, 2009.

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.

CHU, W. **Dye Removal from Textile Dye Wastewater Using Recycled Alum Sludge**. *Water Resource*, v. 35, n.13, p. 3147-3152, 2001.

CIENTFUEGOS, F. **Fundamentos da Espectrometria de Infravermelho**. *Química e derivados* 413, pp. 40-50. 2003.

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

CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. **Organic Dyes and Pigments**. Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds, Springer, New York, 1980.

COSTA, A. N.; COSTA, A. de F. S.; LIMA, M de F. de; MATTOS, C. N. de; CAETANO, L. C. S.; TAQUES, R. C.; ALMEIDA, L. F. de; GUARÇANI, A.; BASSANI, P. D.; GOULART, F. V. B.; BASTOS, F. A.; PAYE, H. de S. **Lodo de Esgoto: Utilização Sustentável**. 2ª edição, Editor: DCM/Incaper, Vitória, 2008.

CRINI, G. **Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal**: a review. *Bioresour. Technol.*, v. 97, p. 1061, 2006.

CUNICO, P.; MAGDALENA, C. P.; CARVALHO, T. E. M; FUNGARO, D. A. **Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão**. International Workshop Advances in Cleaner Production, 2009.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA L. C. A. de. **Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso**. *Química Nova*. v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DAVID, A. C.. **Secagem Térmica de Lodos de Esgoto. Determinação da Umidade de Equilíbrio**. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

DEBRASSI, A.; TONELLI, M. C.; RODRIGUES, C. A. **Adsorção do Corante Vermelho Congo por Derivados da o-carboximetilquitosana Hidrofobicamente Modificados**. *Química Nova*, v. 34, nº5, 2011.

ECCLES, H. **Removal of Heavy Metals from Effluent Streams – why Select a Biological Process**. *Journal International Biodetermination Biodegradation*, v. 44, p. 5-16, 1995.

FARIAS, M. S. S. de. **Monitoramento da Qualidade da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Cabelo**. Campina Grande, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - UFCG -Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2006.

FERREIRA, M. J. D. **Argilominerais Puro e Quimicamente Modificados como Adsorventes para Corantes Catiônicos**. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2009.

FOUST, A. S.; CURTIS W.; CLUMP, LEONARD A.; WENZEL I. **Princípio das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FU, Y.; VIRARAGHEVAN, T. **Fungal Decolorization of Dye Wastewater: A review**. Bioresource Technology, v. 79, p. 251-262, 2001.

GARCIA, J. C. **Degradação Fotocatalítica Artificial e Solar de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Utilizando TiO₂**. Tese de Doutorado, UEM, Maringá, 2006.

GOMES, A. C. **Nanofiltração e Biodegradação Anaeróbia de Soluções de Corantes Têxteis**, Tese de Doutorado, Universidade da Covilhã, 2004.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova v. 23, p. 71 –77, 2000.

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, B. 120, p. 193–200, 2005.

HASSAN S. S.M.; AWWAD N. S., ABOTERIKA A. H.A, **Removal of Synthetic Reactive Dyes from Textile Wastewater by Sorel's Cement**. Journal of Hazardous Materials, v.162, p.994–999, 2009.

HENRY-SILVA, G. G.; CAMARGO, A. F. M. **Tratamento de Efluentes de Carcinicultura por Macrófitas Aquáticas Flutuantes**. Revista Brasileira de Zootecnia, v.37, n.2, p.181-188, 2008.

HEREK, L. C. S.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G.; UEMURA, V. O.; PANCOTTE, L. P. **Estudo da Solidificação/Estabilização do Lodo da Indústria Têxtil em Material Cerâmico**. Cerâmica Industrial, 2005.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta Indica como Adsorvente**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2006.

INOUE, F. **Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Determinação Quantitativa de Corantes Têxteis em Efluentes Industriais**. Dissertação de mestrado, UEL, Londrina, 2008.

KANNAN, C.; SUNDARAM, T.; PALVANNAN, T.; J. **Hazard. Mater**, v. 157, p. 272, 2008.

KRATOCHVIL, D. E.; VOLESKY, B. **Advances in the Biosorption of Heavy Metals**. Reviews Tibtech, v. 16, p. 291-300, 1998.

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

LAMBRECHT, R., **Adsorção do Corante Azul 5G em Carvão Ativado e em Xisto Retornado**. Dissertação de Mestrado. Paraná: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2007.

LAURENTI, A., **Qualidade de Água I**, Ed. Imprensa Universitária, UFSC, 1997.

LEIFELD, V.; RIVAS, L. M. C. G.; BARANA, A. C. **Comparação entre Filtros Biológicos Anaeróbios para o Tratamento de Efluente de Abatedouro com Diferentes Sistemas de Alimentação**. Revista de Engenharia e Tecnologia, ISSN 2176-7270, v. 1, n.1, 2009.

LIMA, R.O.A.; BAZO, A.P.; SALVADORI, D.M.F.; RECH, C.M.; OLIVEIRA, D.P.; UMBUZEIRO, G.A. **Mutagenic and Carcinogenic Potential of a Textile Azo Dye Processing Plant that Impacts a Drinking Water Source**. Mutat. Res., v. 626, p. 53-60, 2007.

MALIK, P. K. **Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36**. Dyes and Pigments, v. 56, p. 239-249, 2003.

MALVESTIO, A. C.. **Estudos da Adsorção de Ácidos Graxos Voláteis através de Troca Iônica em Ensaio em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso, USP, São Paulo, 2010.

MATSUMOTO, T.; ROSSI, C. H.; FILHO, O. P. **Uso do Biofiltro Aerado Submerso para Oxidação de Sulfetos em Efluente de Reator Anaeróbio de Curtume**. 23º Cong. Bra. de Eng. San., 2005.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MCMULLAN, G.; MEEHAN, C.; CONNEELY, A.; KIRBY, N.; ROBINSON, T.; NIGAM, P.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R.; SMYTH, W. F. **Microbial Decolourisation and Degradation of Textile Dyes**. Applied Microbiology Biotechnology, v. 56, p. 81-87, 2001.

MENEZES, R. R; GLEMIRE, A. N.; FERREIRA, H. C. **O Estado da Arte sobre o Uso de Resíduos como Matérias-Primas Cerâmicas Alternativas**. In: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MISHRA, G. TRIPATHY, M., A. **Critical Review of the Treatments for Decolourization of Textile Effluent**, Colourage., p. 35-38, 1993.

MOSCOFIAN, A. S. de O. **Filossilicatos de Magnésio e Sílicas Mesoporosas Organofuncionalizados para o Uso na Remoção de Corantes Industriais**, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2009.

OZDEMIR, Y. DOGAN, M. ALKAN, M. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 96, p. 419, 2006.

PAIXÃ, L. C. C. **Aproveitamento de Lodo de Estação de Tratamento de Água em Cerâmica Vermelha**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Ouro Preto, 2005.

PASCHOAL, F. M. M.; FILHO, G. T. **Aplicação da Tecnologia de Eletrofloculação na Recuperação do Corante Índigo Blue a partir de Efluentes Industriais**. Química Nova, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. **Introduction to Spectroscopy**, 2^a. Ed., Saunders, New York, 1996.

PEARCE, C. I., LLOYD, J. R., GUTHRIE, J. T. **The Removal of Colour from Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells: a review**. Dyes Pigments, v. 58, p. 179-196, 2003.

PEARCE, C.I. LLOYD, J.R. GUTHRIE, J.T. **Dyes Pigments**, v. 58, p. 179, 2003.

PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. **Treatment of Textile Dyehouse Wastewater by TiO₂ photocatalysis**. Water Research, v. 40, p. 1276-1286, 2006.

PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. et al. **Remoção da Cor em Efluentes da Indústria Têxtil por Adsorção em Carvões Ativados Modificados.** In: **Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales.** Ed. CYTED. Madri-Espanha. 2001.

PINTO, A. Luiz. **Saneamento Básico e Qualidade das Águas Subterrâneas.** In: Moretti, Edvaldo C. E Calixto, Maria José M. S. (Org.); **Geografia e Produção Regional: Sociedade e Ambiente.** Campo Grande: Editora da UFMS; p.11 A 55, 2003.

PINTO, G. A. S.; LEITE, S. G. F.; CUNHA, C. D.; MESQUITA, L. M. DE S. **Aplicação de Microrganismos no Tratamento de Resíduos: a Remoção de Metais Pesados de Efluentes Líquidos.** CETEM, Universidade Estácio de Sá, Rio de Janeiro, 2001.

PIVELI, R.P.; MORITA, D.M. – **Caracterização de Águas Residuárias – Sólidos,** Apostila, Janeiro, 1996.

QUADROS, S. S.. **Tratamento de Efluentes Têxteis Gerados nos Tingimentos de Tecidos de Algodão.** Dissertação de Mestrado, FURB, Blumenau, 2005.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.** University of Illinois, Chicago, 2004.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative.** Bioresour. Technol., v. 77, p. 247, 2001.

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

RUTZ, E. G.; CARVALHO, C. de F.; PIRES, C. de S.; CURIEL, G. L. **Adsorção do Corante Têxtil Amarelo Remazol usando um dos Rejeitos da Fabricação da Alumina como Adsorvente**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, p. 443-448, 2008.

SALEN, V. **O Tingimento Têxtil**. Apostila de Tingimento. Associação de Químicos e Coloristas Têxteis, v. 2, 1998.

SANGUI, R.; BHATTACHARYA, B. **Review on Decolorisation of Aqueous Dye Solutions by Low Cost Adsorbents**. Color. Technol. v. 118, p. 256-269, 2002.

SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G. F.. **Chemidry for Environmental Engineering**. 4º ed. New York.McGraw-Hill Book Company. 1994. 658p.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5g e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial**. Dissertação de Mestrado, UNIOESTE, Toledo, 2008.

SCHMIDT, J. P. **Understanding Phytotoxicity Thresholds for Trace Elements in Land-Applied Sewage Sludge**. Journal of Environmental Quality, v. 26, p. 4-10, 1997.

SCHNEIDER, I. A. H. **Biossorção de Metais Pesados com Biomassa de Macrófitos Aquáticos**, Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 1995.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P. R.; SUBBURAAM, C. V. **Adsorption of Dissolved Reactive Red Dye from Aqueous Phase onto Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste**. Bioresource Technology, v. 97, p. 1618-1625, 2006.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. J. **Indústrias de Processos Químicos**. 4.P Ped. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., p. 652, 654-655, 660, 1980.

SILVA, M. E. R. da; AQUINO, M. D. de; SANTOS, A. B. dos. **Pós-Tratamento de Efluentes Provenientes de Reatores Anaeróbios Tratando Esgotos Sanitários por Coagulantes Naturais e Não-naturais**. Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 28, n. 2, p. 178-190, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**, Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado Com Alto Teor de Cinzas**, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1998.

SOLOMONS, T.W.G. **Química Orgânica**. 8ª ed., Rio de Janeiro, 2005.

TABAK, A.; BALTAS, N.; AFSIN, B.; EMIRIK, M.; CAGLAR, B.; EREN, E.; J. **Adsorption of Reactive Red 120 from Aqueous Solutions by Cetylpyridinium-Bentonite**. Chem. Technol. Biotechnol., v. 85, p. 1199, 2010.

van VOORNEBURG, F.; van VEEN, H. J. **Treatment and Disposal of Municipal Sludge in the Netherlands**. Journal of the Institution of Water and Environmental Management, v.7, p.117-121, 1993.

VANDEVIVERE, P.C. BIANCHI, R. VERSTRATE, W. **Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies**. J. Chem. Technol. Biotechnol., v. 72, p. 289, 1998.

VARELA, G. M. D.; SILVA, J. J. M. da; NETO, C. O. de A. **Comportamento de pH Alcalinidade e Ácidos Graxos Voláteis em um Sistema Compacto Tanque Séptico Seguido de Filtros Anaeróbios – 1ª Fase.** IV Simpósio de Pesquisa e Extensão em Tecnologia, UFRN, Natal, 1998.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo.** Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2008.

VIEIRA, M. R. **Os Principais Parâmetros Monitorados pelas Sondas Multiparâmetros,** São Paulo, 2010. Disponível em: http://www.agsolve.com.br/news_upload/file/Parametros%20da%20Qualidade%20da%20Agua.pdf. Acessado em maio 2011.

VOLESKY B. **Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century.** Hydrometallurgy, n. 59, p. 203–216, 2001.

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals.** CRC press. Montreal, 1989.

WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. **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.

WEF - Water Environment Federation. **Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants.** Manual of practice. 5ª ed. Alexandria, 1996.

WU, G. **Adsorption of Dyes on Nanosize Silica Particles.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 195, p. 222-228, 1997.

YOUSSEF, A. M.; EI-NABARAWY, T.; SAMRA, S. E. **Sorption Properties of Chemically-Activated Carbons 1. Sorption of Cadmium (II) Ions.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 235, p. 153. 2004.

APÊNDICE

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

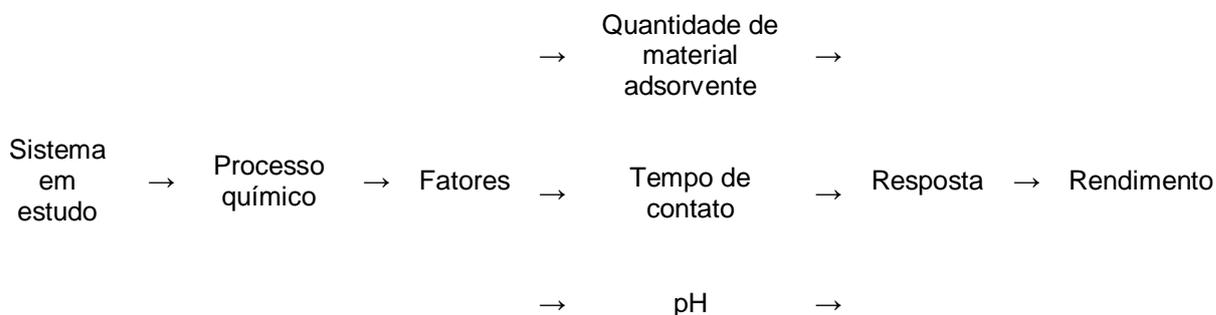
Como foram estudados dois níveis para os fatores, foi utilizado um planejamento fatorial de dois níveis (2^K), onde K é o número de fatores a serem controlados e 2^K é o número de ensaios diferentes para implementar um planejamento completo.

Empregou-se nesta investigação experimental um planejamento fatorial completo 2^3 , onde as variáveis e seus respectivos níveis estão apresentados na tabela a seguir:

Tabela 2 - Planejamento fatorial 2^3

Variáveis	Níveis	
	Inferior	Superior
Quantidade de lodo da ETE (g)	1,0	2,0
Tempo de contato (h)	1,0	2,0
pH	4,0	8,0

Existe um interesse em saber se a utilização de menos ou mais quantidade de material adsorvente, com menos ou mais tempo de contato do material adsorvente com o efluente e com pH ácido ou básico, irá modificar o rendimento do processo.



Investigou-se o percentual de remoção de corante em uma amostra de efluente sintético utilizando lodo oriundo da estação de tratamento de esgoto como adsorvente para o tratamento de efluentes têxteis.

Material e Métodos

O lodo da estação de tratamento de esgoto, utilizado como adsorvente, foi levado à estufa na temperatura de 110°C permanecendo nesta durante 2 horas, para eliminação da umidade. Obtendo-se o lodo não-ativado.

O lodo, seco na estufa, foi levado à mufla na temperatura de 500°C permanecendo nesta durante 2 horas. Após esta, iniciou-se a ativação química, para cada 1g de lodo foi colocado em contato com 100mL de uma solução ácida (ácido acético 1M) permanecendo sob agitação durante 2 horas. Esta amostra foi então filtrada em papel filtro simples e levada à estufa à temperatura de 110°C permanecendo nesta até peso constante. Assim, o lodo ficou ativado e pronto para ser utilizada nos ensaios de adsorção.

Para evitar que outros constituintes normalmente presentes em efluentes têxteis não interferissem no estudo da adsorção de corante foi utilizado um efluente sintético. Sendo este, constituído por uma solução de 100 ppm do corante amarelo reativo GR.

O procedimento experimental foi realizado da seguinte forma: pesou-se uma massa de lodo de esgoto sanitário, diretamente nos erlemeyers. Em seguida, foi feita a adição de uma alíquota de 50 mL da solução de corante com concentração (efluente sintético).

O fenômeno de adsorção ocorre devido ao aumento das cargas negativas da superfície do adsorvente que é proporcionado pelo mecanismo de desprotonação dos sítios ligantes do lodo devido à ação hidrolítica, este processo tem como resultado final a ocupação deste sítios na superfície do adsorvente pelo corante. Para que a concentração de equilíbrio fosse atingida as amostras ficaram na mesa agitadora a uma velocidade de 400 rpm, sob agitação por um determinado tempo de contato. A massa de lodo de esgoto sanitário utilizada, tempo de contato e pH do meio eram estabelecidos pelo planejamento fatorial.

A cada agitação, as soluções eram transferidas dos erlenmeyers para os tubos de ensaios, em seguida colocados na centrífuga a uma rotação de 3500 rpm durante 20 minutos para a decantação do lodo de esgoto sanitário e, em seguida, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo.

A determinação do residual de corante foi feita através de espectrofotometria na região UV-visível, utilizando um espectrofotômetro HP 8453, no comprimento de onda 390 nm (adsorção máxima do corante). As corridas experimentais foram realizadas em duplicada.

RESULTADOS

Lodo não-ativado

Na tabela 3 apresenta a matriz de experimentos e a média dos resultados obtidos nas corridas experimentais com o lodo não-ativado:

Tabela 3 - Resultados de um planejamento fatorial 2^3 para estudar o efeito da quantidade, do tempo de contato de material adsorvente e do pH para o tratamento de efluentes têxteis

Ensaio	Quantidade de lodo da ETE (g)	Tempo de contato (h)	pH	Rendimento médio (%)
1	1,0	1,0	4,0	95,57
2	2,0	1,0	4,0	91,73
3	1,0	2,0	4,0	90,32
4	2,0	2,0	4,0	82,88
5	1,0	1,0	8,0	93,30
6	2,0	1,0	8,0	79,17
7	1,0	2,0	8,0	80,33
8	2,0	2,0	8,0	80,52

Lodo não-ativado

A tabela 4 apresenta a matriz de experimentos e a média dos resultados obtidos nas corridas experimentais com o lodo ativado:

Tabela 4 - Resultados de um planejamento fatorial 2^3 para estudar o efeito da quantidade, do tempo de contato de material adsorvente e do pH para o tratamento de efluentes têxteis

Ensaio	Quantidade de lodo da ETE (g)	Tempo de contato (h)	pH	Rendimento médio (%)
1	1,0	1,0	4,0	99,65
2	2,0	1,0	4,0	99,64
3	1,0	2,0	4,0	99,69
4	2,0	2,0	4,0	99,63
5	1,0	1,0	8,0	99,54
6	2,0	1,0	8,0	99,66
7	1,0	2,0	8,0	99,65
8	2,0	2,0	8,0	99,63

Os resultados indicaram uma capacidade de captura de $2,96 \text{ mg g}^{-1}$ e $3,36 \text{ mg g}^{-1}$ indicando uma remoção média do corante na ordem de 86,73% e 99,64%, para as amostras de lodo não-ativado e ativado, respectivamente. Portanto, comparando-se os resultados, pode-se utilizar tanto o lodo ativado quanto o não-ativado. Através do teste T de Student, a variável tempo de contato foi a mais significativa e com efeito negativo, isto é, para menores tempos de contato foram obtidos maiores percentuais de remoção. Isto pode ser interpretado como indício de dessorção. Os maiores rendimentos foram obtidos com menor quantidade de lodo e menor pH.