



Adsorção do corante Preto Reativo 5 em coluna de leito fixo preenchida com lodo de esgoto sanitário como adsorvente

Adsorption of Reactive Black 5 Dye in a Fixed Bed Column Filled With Sewage Sludge as Adsorbent

Isabele Stresser Aleluia* (orientado), **Karina Querne de Carvalho[†]** (orientadora),
Fernando Hermes Passig[‡], **Daiane Cristina de Freitas[§]**

RESUMO

A adsorção do corante Preto Reativo 5 (PR 5) em efluente têxtil foi verificada em uma coluna de leito fixo preenchida com carvão à base de lodo de esgoto de uma estação de tratamento de esgotos, como adsorvente. Os adsorventes foram submetidos à tratamento térmico, denominado como Lodo Pirolisado (LP) e tratamento químico, sendo nomeado como Lodo Funcionalizado (funcionalização com HNO₃, LF). Os ensaios de adsorção foram realizados na coluna em condições ótimas de estudos prévios por Aleluia et al. (2021), com vazão de 2 mL min⁻¹ e massa de 0,99 g para LP e 0,98 g para LF. Os experimentos foram conduzidos em valores ótimos de pH e temperatura obtidos em ensaios preliminares desenvolvidos por Freitas et al. (2020), sendo 12 e 42 °C para LP e 3,4 e 51 °C para LF, respectivamente. A adsorção do corante PR 5 presente no efluente têxtil aplicado na coluna de carvão ativado de leito fixo demonstrou uma remoção de cor de 51,98% para LP e 49,23% para o LF, considerando um bom desempenho do carvão ativado. Logo, concluiu-se que o lodo de esgoto pode ser utilizado como adsorvente alternativo na remoção do PR 5 presente em efluente têxtil.

Palavras-chave: Adsorvente alternativo, Corante Reativo, Lodo, Efluente Têxtil.

ABSTRACT

The adsorption of the dye Black Reactive 5 (PR 5) in textile effluent was verified in a fixed bed column filled with charcoal from sewage sludge of a wastewater treatment plant, as an adsorbent. The adsorbents were subjected to heat treatment, called Pyrolyzed Sludge (LP) and chemical treatment, being named as Functionalized Sludge (functionalization with HNO₃, LF). The adsorption tests were performed on the column under optimal conditions of previous studies by Aleluia et al. (2021), with flowrate of 2 mL min⁻¹ and mass of 0.99 g for LP and 0.98 g for LF. The experiments were conducted at optimal pH and temperature values obtained in preliminary tests developed by Freitas et al. (2020), being 12 and 42 °C for LP and 3.4 and 51 °C for LF, respectively. The PR 5 dye adsorption does not present textile effluent applied to the fixed bed activated carbon column, a color removal of 51.98% for LP and 49.23% for LF, considering a good performance of activated carbon. Therefore, it was concluded that sewage sludge could be used as an alternative adsorbent in the removal of PR 5 present in textile effluent.

Keywords: Alternative Adsorbent, Reactive Dye, Sludge, Textile Effluent.

* Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; aleluia@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba; kaquerne@utfpr.edu.br

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba; fhpassig@utfpr.edu.br

[§] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba; daianecris.freitas@gmail.com



1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o aumento da industrialização, urbanização e a necessidade de atendimentos às normas legais de tratamento de esgotos sanitários resultou no aumento significativo na produção de lodo de atividades humanas, contribuindo para aumento da necessidade de transporte e descarte deste passivo ambiental. A geração desse resíduo é estimada em 150 a 220 milhões de toneladas por ano de massa seca (85% de teor de água) no Brasil, sendo que apenas 40% da população urbana tem acesso ao tratamento de esgotos (PEDROZA et al., 2010).

Os corantes são muito utilizados nas indústrias têxteis, couro, tintas e de plásticos, e integram os principais constituintes de efluentes industriais. Os corantes reativos são caracterizados por ligações azo - N=N- e são moléculas coloridas usadas para tingir as fibras de celulose. As cores destes corantes são provenientes da ligação azo e de grupos cromóforos associados. As celuloses absorvem os corantes que reagem com a fibra pela formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante e a fibra, sendo mais resistente às condições incomuns de uso do que a ligação físico-química entre outras classes de corantes e celulose.

Os corantes reativos representam 30% dos corantes usados no mundo, segundo Al-Degs (2020) e seu consumo aumentou cerca de 15% ao ano desde 1980. Cerca de 10–50% (correspondendo a um grau de fixação entre 50–90%) da carga inicial de corante estará presente no efluente do banho de tingimento dando origem a um efluente altamente colorido pelos sistemas reativos que reagem com grupos hidroxila ionizados no substrato de celulose. No entanto, os íons hidroxila presentes no banho de tingimento devido às condições de tingimento alcalino competem com o substrato de celulose, resultando na porcentagem de tinturas hidrolisadas que não podem mais reagir com a fibra. Os corantes azo podem ser decompostos em aminas aromáticas com potencial carcinogênico em condições aeróbias, segundo Guarantini e Zanoni (2000).

As técnicas aplicadas para tratar efluentes contendo corantes são processos físicos, químicos e/ou biológicos, incluindo eletrocoagulação (EL-ASHTOUKHY, 2010), biossorção (AKSU, 2000), processo Fenton (KUSVURAN, 2005), H₂O₂/radiação UV (SZPYRKOWICZ, 2001), ozonização (TREVIZANI, 2018), separação por membrana (ROBINSON, 2001), lodo ativado (KHANDEGAR, 2013), reatores tipo UASB (AMARAL, 2014) ou adsorção com carvão ativado (AL-DEGS, 2008). As desvantagens apresentadas por alguns destes processos são: elevados custos de instalação e operação, demanda de área, possibilidade de entupimento, necessidade de substituição de estruturas, disposição de resíduos gerados, dentre outros, que dificultam sua implantação nas indústrias.

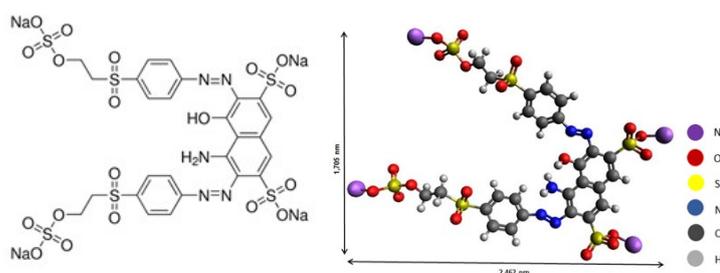
A adsorção é a combinação de forças físicas e químicas que agem no contato entre sólido e fluido, originando a transferência de massa do adsorvato (fase fluida) para o adsorvente (fase sólida), processo no qual a molécula fica retida na superfície. Este processo vem sendo utilizado no tratamento efluentes contendo corantes, devido ao baixo custo, fácil operação e eficiência de remoção elevada. Porém, o carvão ativado comercial (CAC) comumente utilizado tem custos elevados de produção, aquisição e regeneração, o que dificulta seu uso em larga escala no tratamento destes efluentes. A adsorção em coluna de leito fixo é uma das formas mais comuns e eficientes de tratamento de águas residuárias. É importante mencionar que estudos de coluna em pequena escala, geralmente, fornecem estimativas para remoção de corantes de sistemas de tratamento em escala plena, conforme relatado por McKay et al. (1990). Porém, há falta de estudos reportados na literatura sobre o tratamento do efluente têxtil por adsorção em coluna de leito fixo preenchida com lodo de esgoto, o que motivou este estudo. Assim o questionamento é: “É viável o tratamento do efluente têxtil em coluna de leito fixo preenchida com carvão ativado produzido a partir do lodo de esgoto?”

2 MÉTODO

Lodo anaeróbico foi coletado de um reator anaeróbico de manta de lodo ascendente (tipo UASB) de uma Estação de Tratamento de Esgotos Sanitários do município de Curitiba, Paraná, Brasil, e foi usado para preparação do carvão ativado (adsorvente). O lodo de esgoto bruto, denominado lodo *in natura* (LI), foi seco a 105 (5) °C em estufa por 24 h, e em seguida, foi triturado em um moinho de panelas para obtenção de frações com diâmetros variando de 0,6 a 0,075 mm. Este material foi submetido à ativação térmica conforme procedimentos descritos por Vasques et al. (2011), nos quais aproximadamente 100 g do LI foram aquecidos a 200 (5) °C por uma hora, passando por pirólise a 500 (5) °C por uma hora em forno mufla sob atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de gás de 2 mL min⁻¹). Este adsorvente foi denominado lodo pirolisado (LP). Parte do material adsorvente de LP foi submetido a um processo de ativação química de acordo com metodologia adaptada de Sonai et al. (2016), sendo que 2 g do adsorvente foram colocados em frascos de Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de uma solução de HNO₃ (ácido nítrico) 0,1 M e mantidos em um agitador orbital Solab SL 222, a 150 rpm por 3 h a 25 °C. Logo após, este material foi filtrado em membrana de 0,45 µm e foi mantido em forno mufla a 105 (5) °C até obter massa constante. O adsorvente obtido foi denominado lodo funcionalizado (LF). As caracterizações dos adsorventes LI, LP e LF foram realizadas por Freitas et al. (2020).

O corante Preto Reativo 5 (número CAS 17095-24-8, pureza > 99,9%) possui fórmula molecular C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆ e peso molar de 991,82 g mol⁻¹. Este corante azo-têxtil e os reagentes químicos de grau analítico, como HCl e NaOH foram adquiridos na Sigma-Aldrich Co., EUA. A estrutura molecular e o tamanho do PR 5 foram determinados usando o *software* Avogadro (versão 1.2.0), conforme demonstrado na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do corante Preto Reativo 5 (PR 5).



Fonte: Autoria própria (2020).

Testes em uma coluna de leito fixo em escala de bancada foram realizados para avaliar a capacidade do LP e LF em remover corantes reativos de solução aquosa em fluxo contínuo. A coluna de leito fixo em vidro tinha diâmetro interno de 0,86 cm e altura de 30 cm (condensador Liebig). O adsorvente foi empacotado na coluna entre camadas suporte de (sequência): algodão-pérolas de vidro-carvão ativado-suporte de algodão-pérolas de vidro. A alimentação da coluna foi feita com uma bomba peristáltica Concept plus, Prominent Brasil Ltda. Foi acoplado um sistema de banho maria para manter os ensaios nas temperaturas ótimas encontradas por Freitas et al. (2020). Os ensaios e as análises foram desenvolvidos em duplicata.

O efluente têxtil foi coletado na saída do sistema de decantação da estação de tratamento de efluente de uma lavanderia e tinturaria na cidade de Cianorte/PR. Esse efluente foi tratado na coluna de leito fixo nas condições ótimas com o LP e LF conforme estudos realizados no artigo de Aleluia et al. (2020) até o tempo



decorrido para atingir 90% de saturação. Os intervalos de tempo foram de 37,3 min para LP e 143,3 min para LF para vazão afluyente de 2 mL s^{-1} para ambos os lodos e massas de 0,99 de LP e 0,98 de LF. Os experimentos foram conduzidos em valores ótimos de pH e temperatura obtidos em ensaios preliminares desenvolvidos por Freitas et al. (2020), sendo 12 e $42 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para LP e 3,4 e $51 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para LF, respectivamente. Os mesmos ensaios foram conduzidos com o efluente fortificado com o corante Reativo Preto 5 (20 mg L^{-1}), conforme Türgay et al. (2011).

Foi realizada caracterização do efluente real e do efluente fortificado, antes e após o tratamento na coluna em leito fixo. Foram determinados pH, demanda química de Oxigênio (DQO), condutividade e turbidez do efluente de acordo com procedimentos descritos por Rice et al. (2005). A alcalinidade foi determinada de acordo com procedimentos descritos por Ripley, Boyle e Converse (1986), e a concentração de ácidos voláteis conforme metodologia de Dillalo e Albertson (1961). A remoção de cor do efluente fortificado foi verificada com leitura do comprimento de onda no espectrofotômetro HACH UV-Vis, modelo DR 5000, EUA, conforme metodologia de Silva et al. (2016).

3 RESULTADOS

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os resultados médios dos parâmetros físico-químicos de caracterização do efluente têxtil e do efluente têxtil fortificado com PR 5.

Tabela 1 - Efluente real coletado

Efluente Real					
Análises	Bruto	LP	Eficiência %	LF	Eficiência %
pH	7,52	7,86	-	3,73	-
DQO Bruta (mg L^{-1})	97,38	29,52	69,69	42,35	56,51
DQO Solúvel (mg L^{-1})	15,05	0,00	100,00	0,00	100,00
Condutividade (mS cm^{-1})	2,12	1,80	15,09	1,90	10,38
Turbidez (UNT)	11,9	6,00	49,58	0,02	99,83
Alcalinidade total (mg L^{-1})	220,87	138,33	-	42,39	-
Ácidos Voláteis (mg L^{-1})	33,8	76,91	-	77,88	-
Remoção de cor 597 nm	0,052	0,014	73,08	0,003	94,23

Tabela 2 - Efluente real fortificado com PR 5

Efluente Real + PR 5					
Análises	Bruto	LP	Eficiência %	LF	Eficiência %
pH	7,68	7,95	-	3,23	-
DQO Bruta (mg L^{-1})	83,79	10,00	89,73	3,87	96,03
DQO Solúvel (mg L^{-1})	10,65	0,00	100,00	0,00	100,00
Condutividade (mS cm^{-1})	1,89	1,78	16,04	1,69	20,28
Turbidez (UNT)	6,71	3,21	73,03	0,02	99,83
Alcalinidade total (mg L^{-1})	220,87	158,41	-	51,31	-
Ácidos Voláteis (mg L^{-1})	38,89	89,15	-	81,78	-
Remoção de cor 597 nm	-	9,47	51,98	10,66	49,23

Fonte: Autoria própria (2021)



De acordo com a Resolução Conama 430 de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, determina que o pH deve estar entre 5 e 9. Neste estudo, os valores de pH resultaram em 7,86 e 7,95 nos ensaios com LP (real, Tab. 1 e fortificado com PR 5, Tab. 2) obtiveram êxito, sem necessidade de nova etapa para correção de pH caso aplicado no tratamento de efluente da indústria. O LF resultou em 3,73 e 3,23, sendo necessário desenvolver um processo para correção do pH. A eficiência da remoção da DQO bruta do efluente têxtil foi de 70% para LP e de 56% para LF. A eficiência de remoção da DQO bruta do efluente têxtil fortificado com o LP foi de 90% e para LF foi de 96%. Resultados como remoção de 97% para DQO em coluna de leito fixo foram obtidos por Nopkhuntod, Dararat e Yimrattanabovorn (2012) que avaliaram a aplicação de xisto como adsorvente no tratamento de efluente têxteis. Nota-se que a alcalinidade teve redução significativa em ambos os lodos, com melhores valores para o LF, sendo de 220,87 mg L⁻¹ nas amostras do efluente bruto e de 42,39 mg L⁻¹ para o LF. A condutividade também apresentou redução ao entrar em contato com o adsorvente na coluna de leito fixo, pois inicialmente era de 1,89 mS cm⁻¹ e no efluente foi reduzida para 1,69 mS cm⁻¹ com o LF. A solução fortificada do efluente têxtil com o corante PR 5 resultou na concentração de 19,722 mg L⁻¹ para o LP, e de 21,008 mg L⁻¹ para o LF. A adsorção do corante no efluente têxtil foi de 94% para o LF e de 49% para o efluente fortificado. Para o LP, a adsorção do corante no efluente têxtil foi de 73%, e de 52% para o efluente fortificado.

4 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho apresentaram remoção do corante preto reativo presente no efluente têxtil aplicado na coluna de carvão ativado de leito fixo. O Lodo Funcionalizado apresentou melhor desempenho comparado ao Lodo Pirolisado na maioria dos parâmetros apresentados, porém o pH do Lodo Funcionalizado está abaixo da faixa determinada na Resolução Conama 430 de 2011, sendo necessário realizar correção do pH no efluente antes de possível lançamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a concessão da bolsa de iniciação científica ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a disponibilização da infraestrutura do Laboratório de Saneamento (LabSan) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba.

REFERÊNCIAS

- ALELUIA, ISABELE. DE CARVALHO, KARINA Q. PASSIG, FERNANDO H, FREITAS, DAIANE C. Adsorção do corante Preto Reativo 5 em coluna de leito fixo utilizando lodo de esgoto sanitário (biocarvão) como adsorvente, agosto de 2020. Disponível em < <https://portaldeinformacao.utfpr.edu.br/Record/oai:ocs.200.19.73.15:paper-7405/Holdings#tabnav>>
- AKSU Z.; TEZER S., Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, *Process Biochem.* 36 (2000) 431–439.
- AL-DEGS Y.S.; KHRAISHEH M.A.M.; ALLEN S.J.; AHMAD M.N. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. Ahmad. *Journal of Hazardous Materials*. Editor: Elsevier. 15 de julho de 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408015963>. Acesso em 29, ago, 2020.
- AMARAL F.M.; KATO M.T.; FLORENCIO L.; GAVAZZA S., Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes, *Bioresour. Technol.* 163 (2014), 364-369.



- AZARGOHAR R.; DALAI A.K., Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 110, Issues 2–3 (2008) 413-421.
- DILLALO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, New York, v. 33, n. 4, p. 356-365. 1961.
- EL-ASHTOUKHY E-S.Z.; AMIN N.K., Removal of Acid Green Dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation – a comparative study, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 113–119.
- FREITAS, DAIANE. Adsorção e dessorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando adsorvente alternativo de lodo de esgoto sanitário (biocarvão) In.: *Repositório Institucional da UTFPR*. 15 de julho de 2020. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/5111>. Acesso em 29, ago, 2020.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- KAÇAN E.; KÜTAHYALI C., Adsorption of strontium from aqueous solution using activated carbon produced from textile sewage sludges, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 97 (2012), pp. 149-157
- KHANDEGAR V.; SAROHA A.K., Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review, *J. Environ. Manage.* 128 (2013) 949-963.
- KUSVURAN E.; IRMAK S.; YAVUZ H.I.; SAMIL A.; ERBATUR O., Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye, *J. Hazard. Mater.* 119 (2005) 109–116.
- MCKAY G.; BION M.J. Simplified optimisation for fixed bed adsorption systems *Water Air Soil Poll.*, 51 (1990), pp. 33-41
- NOPKHUNTOD, S.; DARARAT, S.; YIMRATTANABOVORN, J. Removal of reactive dyes from wastewater by shale. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 34 (1), 117-123, Jan. - Feb. 2012
- PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, v. 9, n. 3, p. 1–17, 2019.
- PEDROZA M.M.; VIEIRA G.E.G.; SOUSA J.F. de; PICKLER A.C.; LEAL E.R.M.; MILHOMEN C.C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*. 11 (2010) 89-188.
- RESOLUÇÃO CONAMA 430 DE 13/05/2011- Conselho Nacional do Meio Ambiente. <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>>
- RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.(Ed.) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*, New York, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.
- 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.* 77 (2001) 247-255.
- SHAFEEYAN M.S.; DAUD W.M.A.W.; HOUSMAND A.; ARAMI-NIYA A., The application of response surface methodology to optimize the amination of activated carbon for the preparation of carbon dioxide adsorbents, *Fuel* 94 (2012) 465–472.
- SILVA T.L.; RONIX A.; PEZOTI O.; SOUZA L.S.; LEANDRO P.K.T.; BEDIN K.C.; BELTRAME K.K.; CAZETTA A.L.; ALMEIDA V.C. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 467–476.
- SONAI, G. G.; SOUZA, S. M. A. G. U. de; OLIVEIRA, D. de; SOUZA, A. A. U. de. The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. *Journal of Environmental Management* 168, 149–156, 2016.
- SZPYRKOWICZ L.; JUZZOLINO C.; KAUL S.N., A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35 (2001) 2129–2136.
- TREVIZANI J.L.B.; NAGALLI A.; PASSIG F.H.; CARVALHO K.Q. DE; SCHIAVON G.J., A.N.L. Model, Influence of pH and concentration on the decolorization and degradation of BR red azo dye by ozonation, *Acta Sci. Technol.* 40 (2018) 1-8.