

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

ALAOR VALÉRIO FILHO

**CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA APLICADO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**

**Bagé
2021**

ALAOR VALÉRIO FILHO

**CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA APLICADO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa

Coorientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pel(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais)

V164c Valério Filho, Alaor

Carvão ativado obtido a partir de lodo de estação de
tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes /
Alaor Valério Filho.

99 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2021.

"Orientação: Gabriela Silveira da Rosa".

1. Otimização. 2. Nimesulida. 3. Azul de metileno. 4. Leito
fixo. 5. Batelada. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

ALAOR VALÉRIO FILHO

**CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA
APLICADO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 26 de fevereiro de 2021.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa

Orientadora

(UNIPAMPA)

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Coorientador

(UNIPAMPA)

Prof^a. Dr^a. Catarina Motta de Moura
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Marcílio Machado Morais
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño
(UFPel)



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 29/03/2021, às 11:39, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO, Usuário Externo**, em 29/03/2021, às 11:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CATARINA MOTTA DE MOURA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 29/03/2021, às 11:53, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 29/03/2021, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/03/2021, às 12:15, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0492908** e o código CRC **205464EE**.

AGRADECIMENTO

Aos meus pais, Cleonir e Alaor Valério, e a minha irmã, Bruna Teixeira Valério, que não só neste momento, mas em toda minha vida estiveram ao meu lado, fornecendo apoio, compreensão e estímulo em todas as etapas.

Ao meu noivo Ânderson Martins Pereira por entender minhas ausências e por estar sempre presente dispondo-se, com amor e carinho, a me auxiliar em todos os processos envolvidos neste trabalho.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa, pelo incansável apoio, estímulo, atenção e paciência durante todo trajeto de elaboração desse trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida, por toda dedicação na coorientação deste trabalho.

Aos membros do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos em Sistemas Particulados, pela construção de um ambiente acadêmico extremamente saudável no qual foi possível aprender sobre diversas áreas de pesquisa.

Aos membros do PPECM que propiciaram momentos consideráveis de coleguismo e aprendizado.

As colegas e amigas Luisa Bataglin Avila, Luana Vaz Tholozan, Natália Nara Janner e Íris Raupp, que foram verdadeiras companheiras de estudo, ensaios laboratoriais e tratamento de dados. Com certeza poder compartilhar com vocês esse trajeto tornou-o muito mais prazeroso.

Aos técnicos de laboratório de Engenharia Química da UNIPAMPA, que sempre estiveram dispostos a auxiliar em todo percurso deste trabalho. Em especial a Dr^a. Aline Lemos Arim, por todos os conselhos e auxílios prestados que foram imprescindíveis para que este trabalho fosse realizado.

“Cada vez mais me convenço de que a melhor tradução para a ideia de sustentabilidade está na palavra “sobrevivência”. Seja a do planeta, a da espécie humana, a das sociedades humanas ou a dos empreendimentos econômicos.”

Fernando Almeida

RESUMO

O lodo de estação de tratamento de água (LETA) é um resíduo sólido gerado em larga escala e originário dos processos de tratamento de água que são responsáveis pelo abastecimento populacional de água potável. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade do LETA como matéria prima na produção de carvão ativado aplicado no tratamento de efluentes líquidos. A produção do carvão ativado a partir do LETA foi realizada através de ativação química utilizando $ZnCl_2$ e $Ca(OH)_2$, seguida de pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio. Após a pirólise, parte da amostra foi submetida à lixiviação ácida com HCl. O material obtido foi caracterizado pelas técnicas de BET, DRX, FTIR e TGA. Os resultados obtidos mostraram que o carvão ativado de LETA, após lixiviação por HCl, apresentou maior área superficial ($582 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e maior estabilidade térmica, o que fez com que fosse escolhido para dar continuidade aos ensaios de adsorção para a remoção de azul de metileno (AM) e nimesulida (NM). Para a adsorção de AM, os resultados de otimização simultânea através da técnica de planejamento experimental com intuito de maximizar a capacidade e eficiência de adsorção do corante foram de $9,38 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ e 94,65%, respectivamente. Essas condições foram obtidas com a interação de pH 7, tempo de contato de 13,2 min e $6,59 \text{ g}.\text{L}^{-1}$ de dosagem de adsorvente. Para a adsorção de NM, foram realizados ensaios em batelada para determinar a influência dos parâmetros pH e dosagem de adsorvente e também estudados os perfis cinéticos, isotermas de equilíbrio e eficiência em efluente hospitalar sintético. O tempo de equilíbrio foi atingido em 120 min e a quantidade máxima adsorvida (q_{max}) de NM nos testes em batelada foi de $274,99 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$. Além disso, o adsorvente produzido mostrou-se eficiente no tratamento de efluentes hospitalares, obtendo uma eficiência de adsorção de 98,57%. Por fim, foi realizada a adsorção de NM em leito fixo, obtendo o valor de q_{max} de $217,28 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$, saturando em 250 min. Acerca dos resultados obtidos nesse trabalho, é possível afirmar que a produção de carvão ativado a partir de LETA é uma boa alternativa para utilização deste resíduo, produzindo um adsorvente promissor no tratamento de efluentes contaminados com AM e NM.

.

Palavras-Chave: Otimização. Azul de metileno. Nimesulida. Batelada. Leito fixo.

ABSTRACT

The water treatment plant sludge (WTS) is a solid waste generated on large scales; and originates from water treatment processes that are responsible for the population supply of drinking water. In this context, the objective of this work was to evaluate the viability of WTS as a raw material in the production of activated carbon applied in the treatment of liquid effluents. The production of activated carbon from WTS was carried out through chemical activation using ZnCl_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, followed by pyrolysis in an inert nitrogen atmosphere. After pyrolysis, part of the sample was subjected to acid leaching with HCl. The materials produced were characterized by the techniques of BET, DRX, FTIR, TGA, and DTGA. The results obtained showed that the activated carbon of WTS, after leaching by HCl, it presented a larger surface area ($582 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and greater thermal stability, which was the criteria for it to be chosen to continue the adsorption tests of methylene blue (MB) and nimesulide (NM). In the MB adsorption, the results of simultaneous optimization through the experimental planning technique in order to maximize the dye adsorption capacity and efficiency were $9.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and 94.65%, respectively. These conditions were obtained with the interaction of pH 7, contact time of 13.2 min, and $6.59 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of adsorbent dosage. In the NM adsorption process, batch tests were carried out to determine the influence of pH and adsorbent dosage parameters and also studied the kinetic profiles, equilibrium isotherms and efficiency in synthetic hospital wastewater. The equilibrium time was reached in 120 min and the maximum amount adsorbed (q_{max}) of NM in the batch tests was $274.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. In addition, the adsorbent produced proved to be efficient in the treatment of hospital wastewater, obtaining an adsorption efficiency of 98.57%. Finally, NM adsorption was carried out in a fixed bed, obtaining a q_{max} value of $217.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, saturating in 250 min. Regarding the results obtained in this work, it is possible to state that the production of activated carbon from WTS is a good alternative for the use of such residue, producing an promising adsorbent in the treatment of effluents contaminated with MB and NM.

Keywords: Optimization. Methylene blue. Nimesulide. Batch. Fixed-bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema de uma Estação de Tratamento de Água.....	20
Figura 3.2 - Molécula de AM na forma estrutural (A) e tridimensional (B).....	28
Figura 3.3 - Molécula de NM na forma estrutural (A) e tridimensional (B).....	30
Figura 3.4 - Adsorção em batelada em ensaios laboratoriais.....	32
Figura 3.5 - Adsorção em coluna de leito fixo em ensaios laboratoriais.....	33
Figura 3.6 - Ilustração da curva de ruptura de uma coluna de adsorção	34
Figura 3.7 - Esquema do tamanho de poro de uma partícula de carvão ativado	37
Figura 3.8 - Classificação das isotermas de fisissorção.....	39
Figura 3.9 - Estágios de transferência de massa em um material adsorvente	42
Figura 4.1 - Diagrama de blocos das etapas desenvolvidas na pesquisa	45

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 - Estado da arte da reciclagem de LETA.....	24
Quadro 3.2 - Classificação de tamanho de poro	37
Quadro 3.3 - Modelos de Isotherma de equilíbrio	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Brunauer, Emmett e Teller

DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional

DRX - Difração de Raio X

DTGA - Termogravimetria derivada

ETA - Estação de Tratamento de Água

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LETA - Lodo de Estação de Tratamento de Água

OMS - Organização Mundial de Saúde

PSA - Planos de Segurança de Água

TGA - Termogravimetria

WASC - *Washed Activated Sludge Carbon*

LISTA DE NOMENCLATURAS

$%_{SS}$	Porcentagem de sólidos suspensos	[-]
A	Dosagem de auxiliares	$mg.L^{-1}$
AL_t	Quantidade de alumínio presente no lodo	$mg.d^{-1}$
C_b	Ponto de ruptura	[-]
C_{di}	Estimativa da espessura da camada limite	$mg.g^{-1}$
C_e	Concentração de adsorvato em equilíbrio	$mg.L^{-1}$
C_o	Concentração inicial de adsorvato	$mg.L^{-1}$
C_t	Concentração do efluente no tempo t	$mg.L^{-1}$
C_x	Ponto de exaustão	[-]
d	Diâmetro médio de tamanho de poro	nm
D	Dosagem de sulfato de alumínio	$mg.L^{-1}$
d_{Al}	Dosagem de alumínio extraída da amostra de LETA	$mg.L^{-1}$
k_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem	min^{-1} .
k_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
k_{di}	Constante de difusão intrapartícula	$g.mg^{-1}.min^{-1/2}$
k_F	Constante de Freundlich	$mg.g^{-1}.(mg.L^{-1})^{-1/n}$
k_H	Constante de Henry	$L.mg^{-1}$
k_L	Constante de Langmuir	$L.mg^{-1}$
k_{RP}	Constante de Redlich-Peterson	$L.g^{-1}$
k_s	Constante de Sips	$(mg.L^{-1})^{m_s}$
k_{th}	Constante de Thomas	$mL.mg^{-1}.min^{-1}$
k_{yn}	Constante de Yoon-Nelson	min^{-1}
m	Massa de adsorvente	g
m_s	Expoente de Sips	[-]
n	Indicador da intensidade de adsorção	[-]
Q_a	Vazão de adução da água	$L.s^{-1}$

q_e	Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio	mg.g^{-1}
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção	mg.g^{-1}
q_{ms}	Capacidade máxima de adsorção para Sips	mg.g^{-1}
q_o	Quantidade inicial de massa de adsorvato no adsorvente	mg.g^{-1}
q_t	Valor de adsorvato adsorvido em determinado tempo	mg.g^{-1}
q_{th}	Capacidade máxima de adsorção de Thomas	mg.g^{-1}
Q_{th}	Vazão de alimentação da coluna	mL.min^{-1}
T	Turbidez da água bruta	uT
t	Tempo	min
V_e	Volume da solução em equilíbrio	L
V_o	Volume inicial de solução	L
W	Quantidade final de LETA produzido	kg.d^{-1}
α	Velocidade inicial de adsorção	$\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$
α_{RP}	Constante de Redlich-Peterson	mg.L^{-1}
β	Coefficiente de heterogeneidade de Redlich-Peterson.	[-]
β_e	Valor do número de sítios adequados para a adsorção	g.mg^{-1}
τ_h	50% do tempo necessário para ruptura do soluto	Min

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
2.2.1 Artigo 1	17
2.2.2 Artigo 2	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Estação de Tratamento de Água	19
3.1.1 Lodo de Estação de Tratamento de Água	21
3.1.2 Disposição de final de LETA	23
3.1.3 Alternativas para uma correta disposição do LETA	24
3.2 Contaminação de efluentes	26
3.2.1 Corante azul de metileno	27
3.2.2 Anti-inflamatório Nimesulida	29
3.3 Adsorção	30
3.3.1 Materiais adsorventes	35
3.3.2 Isotermas de equilíbrio	38
3.3.3 Cinética da adsorção	41
4 RESULTADOS	45
4.1 Artigo 1	47
4.2 Artigo 2	65
5 CONCLUSÃO	83
6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

O aumento das atividades industriais e do consumo de água têm causado problemas ambientais, levando a um desequilíbrio ambiental (MUDAKKAR *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2014). Além disso, as Nações Unidas projetam que o número de pessoas no mundo aumentará 36,29% e o consumo de água aumentará 20 a 33% entre 2010-2050 (BUREK *et al.*, 2016; UNITED NATIONS, 2019).

De acordo com o *Natural Resources Defense Council*, 80% das águas residuais do mundo são descartadas no meio ambiente, muitas vezes sem tratamento prévio, e anualmente cerca de 1 bilhão de pessoas contraem doenças causadas por águas contaminadas e mais de 200 espécies diferentes de vida marinha são prejudicadas (DENCHAK, 2018).

A responsabilidade de captar e realizar o tratamento necessário para que a água bruta seja classificada como água potável é da estação de tratamento de água (ETA). Nas ETAs, uma sequência de processos de tratamento físico e químico são aplicados para eliminar sólidos particulados, compostos orgânicos e micro-organismos nocivos. Estima-se que apenas uma ETA produza cerca de 100 mil toneladas de lodo por ano como resíduo desse processo (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; CHIANG *et al.*, 2009).

Quando descartado na natureza, esse resíduo, nomeado como lodo de tratamento de água (LETA), causa impactos ambientais que afetam a qualidade da água e a saúde de animais e seres humanos. Embora tenham sido criadas legislações para evitar o descarte inadequado, o descarte de LETA em corpos hídricos ainda é a forma mais utilizada (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; LING *et al.*, 2017).

O problema de descarte de LETA em larga escala tem incentivado estudos que se concentram na busca de opções de utilização para esse resíduo. Neste aspecto, diversas alternativas têm sido reportadas na literatura, como as de Godoy *et al.* (2019), Martínez-García *et al.* (2012) e Monteiro *et al.* (2008), que analisaram a viabilidade do uso de LETA na fabricação de materiais de construção civil; Freitas (2015) e Ooi *et al.* (2018), que exploraram o potencial de reutilização de alumínio presente no LETA; Kulman (2019), Shalaby *et al.* (2017), Siswoyo *et al.* (2019), Wang; Zhu; Yin (2008) e Zhang *et al.* (2013b) que avaliaram o potencial do LETA na produção de carvão ativado para o tratamento de corpos hídricos contaminados com metais e corantes.

Os lodos residuários são divididos em LETA, lodo de esgoto e lodo industrial, e, de modo geral, apresentam alto teor de carbono na sua composição (XU; YANG; SPINOSA, 2015). Devido a esta característica, diversos estudos foram realizados para avaliar a sua utilização como matéria prima na produção de materiais adsorventes (DEVI; SAROHA, 2017; DING *et al.*, 2012; DJATI-UTOMO *et al.*, 2013; PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2016; ZAINI *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2019).

A contaminação de cursos d'água tornou-se um problema sério nos últimos anos devido aos resíduos das indústrias têxtil, de papel, alimentícia e farmacêutica (SISWOYO *et al.*, 2019). Neste aspecto, destaca-se o corante têxtil azul de metileno que tem sido objeto de diversos estudos devido a sua complexa degradação no meio ambiente e alta toxicidade quando não realizado o seu adequado descarte (MACEDO *et al.*, 2006; MAHMOUD *et al.*, 2012; MORADI, 2014; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013; SILVA, 2019; SOUZA; DOTTO; SALAU, 2019).

A literatura acerca da adsorção de compostos farmacológicos no tratamento de efluentes é relativamente escassa, em comparação aos estudos direcionados à adsorção de corantes em corpos hídricos (SILVA, 2015). Atualmente, os componentes farmacológicos estão listados na literatura como “contaminantes emergentes”, devido a sua persistência no meio ambiente e alta atividade biológica. A permanência destes contaminantes em corpos hídricos pode causar perda da biodiversidade, aparecimento de superbactérias, infertilidade e câncer humano (ANDERSSON; HUGHES, 2012; CALDERÓN-PRECIADO; MATAMOROS; BAYONA, 2011; HESS-WILSON; KNUDSEN, 2006).

Deste modo, o presente trabalho se justifica por propor uma alternativa para utilização do LETA como matéria prima na produção de carvão ativado, visando sua aplicação no tratamento de efluentes através da remoção do corante azul de metileno e do anti-inflamatório nimesulida.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a viabilidade do uso de lodo de estação de tratamento de água (LETA) na produção de carvão ativado e sua respectiva aplicação na adsorção dos contaminantes azul de metileno e nimesulida presentes em soluções aquosas.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 Artigo 1

- a) Pré-tratamento do LETA através de operações unitárias como secagem, moagem e peneiramento.
- b) Produção de carvões ativados através da associação de tratamentos químicos e térmicos.
- c) Caracterização físico-química dos adsorventes em relação a massa específica, ao diâmetro do poro, ao volume de poro, a área superficial específica, aos grupos funcionais na superfície, as fases cristalinas presentes e a estabilidade térmica.
- d) Aplicação do carvão ativado na adsorção em batelada do corante azul de metileno, presente em um efluente modelo, utilizando a técnica de planejamento experimental para verificar a influência das variáveis dosagem de adsorvente, tempo de contato e pH na capacidade de adsorção e eficiência de remoção.

2.2.2 Artigo 2

- a) Aplicação do carvão ativado obtido a partir do LETA na adsorção em batelada do anti-inflamatório nimesulida presente em um efluente modelo, utilizando um planejamento fatorial 2^2 , analisando os parâmetros dosagem de adsorvente e pH.
- b) Realização dos estudos de cinética e isoterma de equilíbrio de adsorção de nimesulida utilizando o carvão ativado produzido.

- c) Avaliação da eficiência de adsorção de nimesulida em efluente hospitalar simulado.
- d) Realização da adsorção de nimesulida de forma contínua em leito fixo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentado a revisão bibliográfica dos principais assuntos relacionados a esta pesquisa. Primeiramente, serão abordadas as características de funcionamento das estações de tratamento de água e também a importância de alternativas para o descarte do lodo gerado nestas estações. Ainda, será explorado sobre a operação unitária de adsorção, a produção de carvão ativado e sua aplicação na remoção de contaminantes como corantes e fármacos.

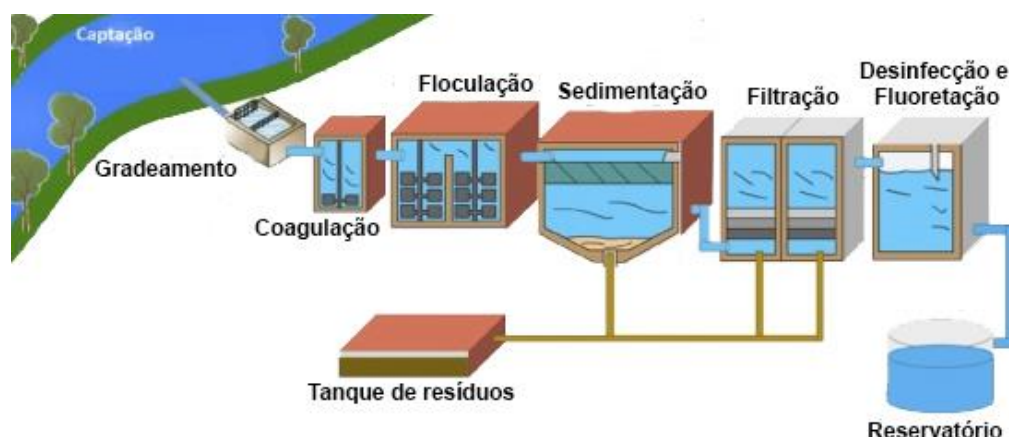
3.1 Estação de Tratamento de Água

O crescimento populacional, acompanhado de avanços econômicos, converte-se na produção de resíduos que inúmeras vezes são descartados em corpos hídricos de forma inadequada, comprometendo a qualidade das águas destinadas ao abastecimento da população. A responsabilidade de tratar os corpos hídricos para tal abastecimento, imbuí-se às Estações de Tratamento de Água (ETAs).

A portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde relata a importância de Planos de Segurança de Água (PSA) na avaliação do sistema de abastecimento de água para evitar riscos à saúde do consumidor (BRASIL, 2011). Os critérios devem ser determinados pela Organização Mundial de Saúde (OMS) ou por diretrizes vigentes em determinado país. Deste modo, a portaria nº 5/2017 do Ministério da Saúde determina o controle e a vigilância da qualidade da água e sua potabilidade, além de padronizar os processos químicos, físicos e físico-químicos utilizados nas ETAs (BRASIL, 2017).

As ETAs devem ser projetadas considerando as características das águas brutas captadas, as tecnologias à disposição em cada projeto e a finalidade do emprego da água (BERNARDO, 2003). Por padrão, nas ETAs, a água bruta captada é submetida primeiramente ao gradeamento, para retirada de materiais grosseiros, e posteriormente aos processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção e fluoretação, como apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Esquema de uma Estação de Tratamento de Água.



Fonte: Adaptado de Companhia catarinense de águas e saneamento (2015)

A coagulação consiste no processo de desestabilização das partículas coloidais e suspensas, esse processo é realizado por ações físicas e químicas. Nas partículas coloidais atuam duas forças, a atração e a repulsão. A força de atração é determinada por forças de *Van der Waals*, enquanto a de repulsão é determinada pela camada eletrostática ou dupla elétrica que impede a agregação das partículas e, conseqüentemente, a formação de flocos (CASTRO-SILVA *et al.*, 2004).

Denomina-se coagulante o produto de origem química que é utilizado para gerar desestabilização na superfície elétrica das impurezas de modo que se forme o floco. Como coagulantes, comumente são utilizados sais de ferro e alumínio (CASTRO-SILVA *et al.*, 2004). Dependendo do tipo de coagulante empregado, pode ser necessária a correção de pH, para que seu efeito seja potencializado. Nesse caso, geralmente se utiliza o carbonato ou hidróxido de sódio. A etapa de coagulação é realizada com uma agitação rápida para a mistura do coagulante com as partículas em suspensão, seguida de uma agitação lenta para a formação dos flocos. Para auxiliar a aglutinação dos flocos pode-se realizar a utilização de floculantes. Geralmente são utilizados polímeros sintéticos que podem ser classificados quanto sua carga elétrica em catiônicos e aniônicos (WIMMER, 2007).

Após a formação dos flocos é realizada a etapa de decantação, também chamada de sedimentação, a qual utiliza a força gravitacional para separar as partículas de massa específica superior à da água, depositando-as em uma zona de armazenamento. Todavia, algumas partículas são muito pequenas ou possuem

massa específica muito próxima à da água, devendo ser removidas na etapa seguinte, denominada filtração (CREMASCO, 2014).

Na indústria a operação unitária de decantação é usualmente realizada em decantadores de operação contínua (FOUST *et al.*, 1982). Estes decantadores possuem uma parte cilíndrica e uma parte cônica, propiciando a retirada do lodo de estação de tratamento de água (LETA).

Na filtração, as partículas indesejadas na água, que não foram removidas nos processos anteriores, são removidas utilizando filtros compostos por areia e cascalho de diferentes granulometrias (BOTERO, 2008). Ainda na filtração podem ser usados filtros compostos por carvão ativado, que tem como objetivo remover odores indesejados da água (BOTERO, 2008).

A etapa de fluoretação consiste na adição de compostos de flúor visando a proteção do esmalte dos dentes da população, que fará uso do abastecimento público. Prossegue-se, então, para a etapa de desinfecção, em que a água é submetida ao tratamento com cloro para remover micro-organismos patogênicos e que auxilia também na diminuição do odor, gosto e cor da água.

Concluindo estes processos a água é submetida aos testes de pH, aparência e resíduos sólidos (porcentagem), dentre outras análises. Estando de acordo com a legislação, a água é considerada tratada e pode ser direcionada aos reservatórios de abastecimento de água potável.

3.1.1 Lodo de Estação de Tratamento de Água

O LETA é um resíduo produzido em larga escala nas ETAs, originário do processo de tratamento da água bruta que tem como finalidade a água potável (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; AHMAD *et al.*, 2016; DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

A classificação e nomenclatura dos resíduos ocorre pela identificação do processo que os deu origem. Esta identificação é realizada desde as operações até os materiais químicos e biológicos utilizados no processo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004).

De modo geral, os LETAs apresentam matéria orgânica, areia e componentes encontrados nos leitos dos quais a água bruta é originada e também materiais químicos utilizados nas ETAs, como coagulantes e floculantes (SOUZA, 2010).

O volume de LETA produzido está relacionado a quantidade de coagulantes e floculantes aplicados, que deve variar em torno de 0,2 e 5% do volume total de água a ser tratada (RICHTER, 2001). Estima-se que, no mundo, apenas uma ETA possa produzir cerca de 100.000 toneladas de lodo por ano (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016) e que Portugal e Taiwan liderem a produção de LETA com 6,42 e 5,06 toneladas *per capita* de lodo seco por ano, respectivamente (GOMES *et al.*, 2019).

Para mensurar a quantidade de LETA produzido em uma ETA, existem três métodos, o cálculo empírico, o balanço de massa do coagulante e o monitoramento das produções de LETA em determinada ETA (CORNWELL, 1987). Os três métodos são complementares, podendo ser aplicados simultaneamente para estimar com maior segurança os valores do resíduo produzido.

O método de cálculo empírico, desenvolvido por Cornwell (1987), considera que o percentual da concentração de sólidos que entra no sistema de uma ETA está relacionada com a turbidez da água e que este valor pode variar entre 1,5 e 2,2. Para estimar o volume de LETA produzido, deve ser considerado também a adição de coagulante no processo de tratamento. No caso do sulfato de alumínio o percentual que é encontrado no resíduo final é de 44% do que foi aplicado no tratamento da água bruta. Deste modo, a Equação 3.1 apresenta esta relação,

$$W = 0,0864 Q (0,44 D + 1,5 T + A) \quad (3.1)$$

em que W é a quantidade final de LETA produzido (kg.d^{-1}); Q é a vazão de adução da água (L.s^{-1}); D é a dosagem de sulfato de alumínio (mg.L^{-1}); T é a turbidez da água bruta (uT), e A é a dosagem de auxiliares (ex: floculantes) (mg.L^{-1}).

O balanço de massa do coagulante (Equação 3.2 e 3.3) baseia-se na conservação do coagulante no resíduo final (LETA) (CORNWELL, 1987). Para esta análise, no caso do alumínio, pode-se considerar que 9,1% do sulfato de alumínio é alumínio. Para valores mais precisos deve-se obter este teor com o fabricante. Para estimar a quantidade de LETA produzida por esse método, deverá ser feita a coleta de amostras de LETA, acidificar até o pH 1 durante 10 a 15 min e analisar a quantidade presente de alumínio nas amostras (d_{Al}). Além disso uma outra amostra sem acidificação deve ser coletada e testada quanto a concentração de sólidos suspensos ($\%_{sd}$),

$$AL_t = 0,091 * Q * D \quad (3.2)$$

$$W = AL_t * d_{Al}^{-1} * \%_{SS} \quad (3.3)$$

em que AL_t é a quantidade de alumínio presente no LETA (mg.d^{-1}); Q é a vazão de adução da água (L.d^{-1}); D é a dosagem de sulfato de alumínio aplicada no tratamento de água (mg.L^{-1}); d_{Al} é a dosagem de alumínio extraída da amostra de LETA (mg.L^{-1}); $\%_{SS}$ é a porcentagem de sólidos suspensos e W é a quantidade final de LETA produzido (kg.d^{-1}).

O terceiro método é o de checagem em campo, em que a ETA deve mensurar semanalmente, mensalmente, sazonalmente e anualmente a produção de LETA, para criar uma estimativa de padrões. Este método não se aplica ao pré-projeto de tratamento de lodo de uma ETA, porém deve ser aplicado para controlar e melhor conduzir o tratamento do seu resíduo.

Além dos métodos aqui abordados, Cordeiro (2001) apontou que as características de operação das ETAs podem influenciar na quantidade de LETA seco produzido. Ao analisar as ETAs de São Carlos, Rio Claro e Araraquara, todas situadas no estado de São Paulo, percebeu que a ETA de Araraquara teve seu tanque de sedimentação limpo três vezes ao dia, enquanto os tanques das ETAs das demais cidades foram limpos com espaçamentos não padronizados de até três meses. Observou-se que o LETA da cidade de Araraquara apresentou valores de sólidos totais de 0,14 %, enquanto os LETAs de São Carlos e Rio Claro obtiveram valores de 4,68 e 5,49 %, respectivamente.

O LETA pode apresentar altos índices de metais como ferro e alumínio, devido à adição de coagulantes no processo. Além desses metais, outros contaminantes podem estar presentes na composição dos coagulantes e floculantes ou provenientes da água bruta captada (SOUZA, 2010).

3.1.2 Disposição de final de LETA

O descarte final do LETA, atualmente, é o maior desafio no que tange o tratamento de água potável, visto que nessa etapa estão envolvidos o transporte do

material de grande volume e as restrições de descarte no meio ambiente. A alternativa mais utilizada atualmente é o descarte no corpo hídrico mais próximo (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; SHALABY *et al.*, 2017).

A disposição do LETA de modo indevido pode causar diversos danos ao ecossistema da região que recebe esse resíduo. A matéria orgânica presente no LETA, ao se decompor, pode reduzir a quantidade de oxigênio do corpo d'água, pondo em risco a vida da fauna e flora da região (GASTALDINI *et al.*, 2015).

Nos seres humanos, o descarte de modo irregular do LETA é altamente preocupante, visto os altos índices de alumínio presente no resíduo. Neste sentido, cabe salientar, que a toxicidade do alumínio é clinicamente associada ao Alzheimer (ROBERTS *et al.*, 1998).

No Brasil, a alternativa de depositar o LETA em aterro sanitário foi considerada viável por Souza (2010). Para realizar esse processo o lodo deve ser desidratado e posto em camadas previamente impermeabilizadas e sobrepostas com terra.

A disposição irregular do LETA no solo pode causar indisponibilização do fósforo presente no meio, devido à reação com o alumínio e ferro presentes no LETA. Ademais, pode causar altos níveis de toxicidade de alumínio no solo e a contaminação de água subterrânea.

3.1.3 Alternativas para utilização do LETA

Devido ao alto volume de resíduo produzido diariamente e as dificuldades de encontrar uma rota de descarte do LETA, que seja viável financeiramente e não prejudicial ao meio ambiente, diversos estudos têm sido desenvolvidos. O Quadro 3.1 apresenta algumas pesquisas relacionadas à reciclagem e ao tratamento do LETA.

Quadro 3.1 - Estado da arte da reciclagem de LETA

(continua)

Autor	Alternativas de reciclagem
(LIN; WU; HO, 2006)	Utilização do LETA e de cinzas de resíduos sólidos na confecção de pavimentação impermeável.

Quadro 3.1 - Estado da arte da reciclagem de LETA

(continuação)

(MONTEIRO <i>et al.</i> , 2008)	Incorporação do LETA na produção de cerâmica vermelha.
(MARTÍNEZ-GARCÍA <i>et al.</i> , 2012)	Aplicação do LETA na produção de cerâmica.
(HUANG; WANG, 2013)	Aplicação do LETA na produção de agregados leves para serem utilizados na composição de concreto.
(ZHANG <i>et al.</i> , 2013b)	Produção de carvão ativado proveniente do LETA e aplicação na adsorção de chumbo (II) e cromo (IV).
(FREITAS, 2015)	Recuperação do alumínio presente no LETA e aplicação como coagulante no tratamento de água.
(AHMAD <i>et al.</i> , 2016)	Caracterização do LETA e avaliação de seu reuso como coagulante.
(SHALABY <i>et al.</i> , 2017)	Produção de carvão ativado de LETA e casca de arroz e aplicação de adsorção de metais.
(OOI <i>et al.</i> , 2018)	Otimização da recuperação de alumínio do LETA.
(CREMADES; CUSIDÓ; ARTEAGA, 2018)	Aplicação do LETA na fabricação de azulejos.
(GODOY <i>et al.</i> , 2019)	Aplicação do LETA como material cimentício suplementar.
(MATICHENKOV; CAMPBELL, 2019)	Desintoxicação do LETA utilizando formas ativas de cálcio e silício para aplicação na agricultura.
(SISWOYO <i>et al.</i> , 2019)	Produção de adsorvente flutuante proveniente do LETA e aplicação na adsorção de cádmio.
(KULMAN, 2019)	Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de LETA na remoção de azul de metileno.
(GAO <i>et al.</i> , 2020)	Produção de um compósito de LETA, zeólita, cinza volante e bentonita e sua aplicação na adsorção de fósforo.

Fonte: Autor (2021)

A partir do Quadro 3.1, é possível analisar que há uma diversidade nas propostas de reutilização de LETA, sendo que os principais focos são na área da construção civil e produção de materiais adsorventes.

As características mineralógicas do LETA são bastante similares às das argilas, contendo hidróxidos e óxidos de sílica, alumínio e ferro. Deste modo, o uso de LETA foi investigado em diversas proporções na manufatura de materiais cerâmicos e cimentícios na construção civil (GOMES *et al.*, 2019). Também, os lodos residuais têm sido estudados na produção de materiais adsorventes e obtiveram resultados relevantes na utilização de ativação térmica e química (DEVI; SAROHA, 2017). A produção de materiais adsorventes provenientes de LETA é uma alternativa atrativa para o uso deste resíduo, devido à presença de alumina, sílica e ácido húmico que podem auxiliar na obtenção de adsorventes com elevada área superficial e de grupos de amino e carboxil reativos que podem ajudar na adsorção de diversos contaminantes em corpos hídricos (SISWOYO *et al.*, 2019).

3.2 Contaminação de efluentes

A contaminação de leitos de água tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna, seja pelo avanço populacional ou pela grande onda de industrialização de inúmeros setores. Tal ocorrência, despertou a conscientização da população e da comunidade científica, fazendo com sejam realizados diversos estudos para avaliar a viabilidade da retirada de contaminantes de efluentes.

Os efluentes residuais industriais, se não tratados adequadamente, podem colocar em risco a vida de todo sistema aquático da região onde forem despejados. A principal característica é o aumento de demanda química e bioquímica de oxigênio, que faz com que ocorra o aparecimento de espumas e aumento da toxicidade (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002).

Neste aspecto, a seguir, será abordado a indústria têxtil e seu contaminante azul de metileno (AM) e a indústria farmacêutica e seu anti-inflamatório nimesulida (NM). Ambos tem recebido destaque na atualidade (ARCHIN; SHARIFI; ASADPOUR, 2019; FRANCO, 2018; GONÇALVES *et al.*, 2016; JAURIS *et al.*, 2017; MA, 2017; REIS *et al.*, 2016; SAUCIER *et al.*, 2015; SELLAOUI *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2020; SILVA, 2019; VALÉRIO FILHO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020).

3.2.1 Corante azul de metileno

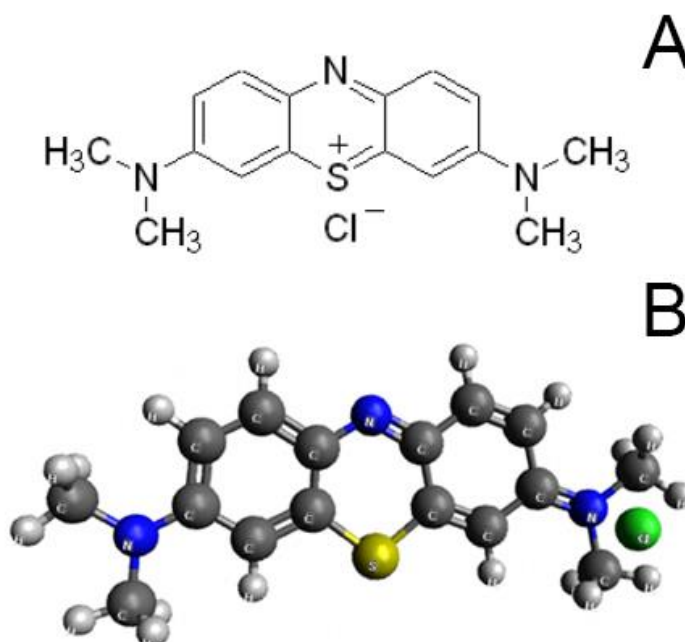
Em 1856, o primeiro corante sintético, nomeado como mauveína, foi descoberto pelo químico inglês William Henry Pekin. A partir desse momento, foi iniciada a produção em larga escala de diversos tipos de corantes e sua aplicabilidade fora direcionada em grande parte para a indústria têxtil, de artesanatos de couro e de papel (OLIVEIRA, 2012).

Quimicamente, os corantes são basicamente formados por duas partes em sua molécula, a responsável por sua cor (cromóforo) e a responsável por complementar o cromóforo e por fixar a cor nas fibras (auxócromos).

A divisão dos corantes pode ser realizada quanto a sua solubilidade. Nesse sentido, tem-se os corantes solúveis que são os ácidos, os mordentes, os complexos metálicos, os diretos, os básicos e os reativos, e corantes insolúveis que são os azóicos, os de enxofre e os dispersos. Os corantes também são classificados quanto a sua natureza em dois grandes grupos, os corantes naturais e os corantes artificiais ou sintéticos. Os corantes sintéticos são aplicados em sua maioria na indústria têxtil e de papel, sendo que alguns desses corantes apresentam propriedades que são tóxicas ao ser humano (SILVA, 2019).

O cloreto de tetrametilitionina, também conhecido como corante azul de metileno, é um composto químico aromático heterocíclico. Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e está classificado como corante catiônico ou básico. Em sua forma hidratada, sua fórmula é representada por $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$. A Figura 3.2 apresenta uma ilustração da molécula de azul de metileno em sua forma estrutural (A) e em sua forma tridimensional (B).

Figura 3.2 - Molécula de AM na forma estrutural (A) e tridimensional (B)



Fonte: Adaptado de Kaminski *et al.* (2010); Franco *et al.* (2015)

O azul de metileno possui tamanho de molécula de 5,91Å x 13,82Å e é considerado um composto modelo na remoção de contaminantes (sólido-líquido). Sua aplicabilidade é das mais diversas. A indústria têxtil utiliza no tingimento de lã, poliéster e algodão; a indústria de cosméticos, em tinturas temporárias de cabelo; artesãos, no tingimento de madeira; dentre outros (ASUHA *et al.*, 2020; VADIVELAN; KUMAR, 2005).

No caso de um efluente residual do tingimento por azul de metileno atingir um reservatório de água, pode causar danos à saúde humana, como: náusea, diarreia, gastrite, sensação de queima estomacal, vômito, queimaduras nos olhos, dores no abdômen e tórax, confusão mental, alta transpiração, dor de cabeça severa, dentre outros (EREN, 2009; GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005).

Os corantes possuem resistência em serem biodegradados no meio ambiente. De modo geral os tratamentos convencionais de água residuárias não são eficazes para remoção de corantes sintéticos como o azul de metileno (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Os métodos mais aplicados para um eficaz tratamento desse tipo de efluente são: coagulação/floculação, adsorção, biodegradação e processos oxidativos

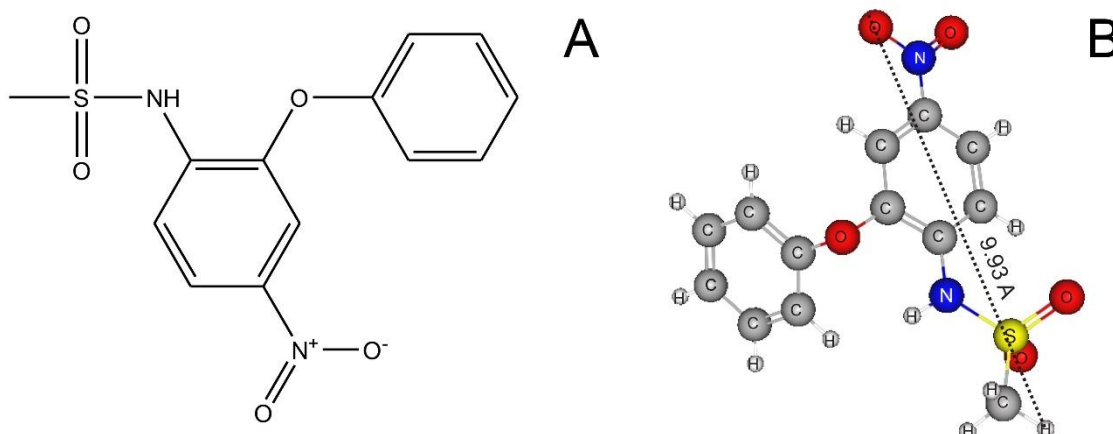
avançados. Dentre estes métodos, o de coagulação/floculação é considerado o mais simples, porém possui como desvantagem produzir uma grande quantidade de lodo como resíduo deste processo, ao contrário da adsorção - quando realizada em regime contínuo em leito fixo.

3.2.2 Anti-inflamatório Nimesulida

Compostos farmacológicos são essenciais na recuperação da saúde humana e na prevenção de doenças. Estes compostos são projetados buscando a maior eficiência possível na manutenção da saúde humana (SILVA, 2015). Deste modo, eles devem resistir à inativação, ou seja, não serem completamente metabolizados pelo corpo humano, o que acarreta que cerca de 30 a 90% do ingerido é expelido na urina ou fezes (WATKINSON; MURBY; COSTANZO, 2007). Devido a este comportamento, nos últimos anos foram relatadas diversas ocorrências de compostos farmacológicos em matrizes aquosas e seus respectivos danos à saúde humana, animal e ao meio ambiente (LI *et al.*, 2013; MANZETTI; GHISI, 2014; MILLS; CHICHESTER, 2005; SILVA, 2015; ZHANG *et al.*, 2013a).

Entre os compostos farmacológicos, destaca-se o anti-inflamatório nimesulida, devido a sua ampla aplicação na medicina humana no tratamento de dores e inflamações (LIMA *et al.*, 2013). Além disso, a nimesulida apresenta alta eficiência em comparação a medicamentos similares, como o ibuprofeno e o diclofenaco (SINGH; SINGH; KAPOOR, 2001). A Figura 3.3 apresenta uma ilustração da molécula de nimesulida em sua forma estrutural (A) e em sua forma tridimensional (B).

Figura 3.3 - Molécula de NM na forma estrutural (A) e tridimensional (B)



Fonte: Saucier *et al.* (2015)

Embora as tecnologias de tratamento existentes nas ETAs consigam atender aos padrões regulatórios atuais, foi demonstrado que a remoção de muitos contaminantes emergentes, incluindo os farmacológicos, é incompleta (KIM *et al.*, 2005). Neste aspecto, cabe salientar o trabalho realizado por Papageorgiou, Kosma e Lambropoulou (2016) na estação de tratamento de esgoto da Grécia, onde foi feito um estudo para determinar a concentração de 55 contaminantes emergentes nestes efluentes tratados, segundo os autores, a nimesulida foi o quinto componente com maior concentração, correspondendo ao valor de 3581 ng.L⁻¹. Sendo assim, as duas técnicas que têm sido majoritariamente propostas para tratamento de águas residuais contaminadas por nimesulida são o processo de oxidação avançado (KOLTSAKIDOU; EVGENIDOU; LAMBROPOULOU, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2018) e a adsorção (CAPUTO; SCOGNAMIGLIO; MARCO, 2012; REIS *et al.*, 2016; SAUCIER *et al.*, 2015). Neste sentido, a adsorção tem recebido maior atenção principalmente pela sua facilidade de aplicação e por ser eficaz na remoção de contaminantes em baixas concentrações (ng.L⁻¹ - µg.L⁻¹) como os compostos farmacológicos (AHMED, 2017; SAUCIER *et al.*, 2015).

3.3 Adsorção

A contaminação de corpos hídricos por uma ampla variedade de poluentes inorgânicos e orgânicos tornou necessário o desenvolvimento de tecnologias na finalidade de tratar águas residuais antes de serem descartados no meio ambiente. A

adsorção nas últimas décadas tornou-se um dos métodos mais populares para o tratamento de águas residuais, ganhando visibilidade como um método eficaz para a indústria tecnológica, biológica e ambiental (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção é uma operação unitária que consiste no transporte de um ou mais componentes presentes em meio fluido para a superfície de um determinado sólido. O sólido utilizado nesta operação é denominado adsorvente, tendo como característica ser altamente poroso e possuir uma alta área superficial interna. As moléculas presentes em meio fluido, que são adsorvidas, são denominadas adsorvatos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os adsorventes são heterogêneos, apresentando descontinuidades na sua superfície. Deste modo, por se tratar de um fenômeno superficial, a atração inicial entre adsorvente-adsorvato se dá por meio de interações de *Van der Waals* (TADINI *et al.*, 2016). Ao colocar o adsorvente em contato com um fluido, seja ele líquido ou gasoso, a força de atração faz com que as moléculas do adsorvato migrem para superfície do adsorvente. Tal interação pode apresentar diversos níveis de intensidade e está relacionada com a temperatura e a pressão em que a operação unitária acontece e também com as características do material adsorvente e do adsorvato. De modo geral, os mecanismos de adsorção são divididos em fisissorção e quimissorção (FOUST *et al.*, 1982; TADINI *et al.*, 2016).

A característica principal da fisissorção é que o processo de adsorção pode ser revertido. Isto ocorre devido à força relativamente baixa das interações de *Van der Waals* intermoleculares. Neste tipo de mecanismo, o equilíbrio entre a fase fluída e o adsorvato é atingido rapidamente. Na fisissorção, há a possibilidade da adsorção em diversas camadas sobrepostas na superfície do adsorvente (TADINI *et al.*, 2016).

A quimissorção ocorre quando há partilha de elétrons na relação entre adsorvente-adsorvato. A força de atração entre estas moléculas é relativamente forte e não pode ser facilmente desfeita. Geralmente, para realizar a dessorção o adsorvato acaba tendo suas características químicas modificadas. Na quimissorção, forma-se apenas uma camada de adsorvato na superfície do adsorvente, porém, em diversos casos, há a ocorrência de camadas adicionais criadas por fisissorção após a camada de quimissorção (TADINI *et al.*, 2016).

A adsorção, de modo geral, é amplamente aplicada devido a sua alta seletividade a nível molecular, possibilitando a remoção de diversos tipos de

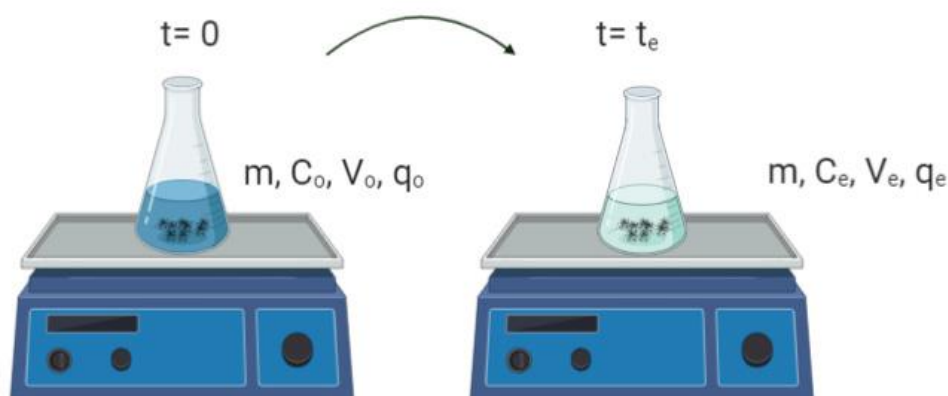
contaminantes, como corantes, fármacos, metais, partículas que alteram odor, cor e sabor, dentre outros (DOTTO; MCKAY, 2020).

A adsorção sólido-líquido pode ser conduzida em batelada ou em operação contínua em coluna fixa. Experimentos laboratoriais de adsorção em batelada são realizados em um sistema fechado contendo um efluente com um volume conhecido (V_o) e uma concentração conhecida (C_o). Esta solução é mantida sob uma agitação constante, na qual é acrescentada uma quantidade conhecida de adsorvente (m) no processo em $t=0$, como pode ser visto na Figura 3.4. O balanço de massa global do adsorvato que descreve o processo de adsorção em batelada pode ser representado pela Equação 3.4,

$$C_o * V_o + q_o * m = C_e * V_e + q_e * m \quad (3.4)$$

em que C_o é a concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1}); V_o é o volume inicial de solução (L); q_o é a massa inicial de adsorvato no adsorvente (mg.g^{-1}); m é a massa de adsorvente (g); V_e é o volume da solução em equilíbrio (L); C_e é a concentração de adsorvato em equilíbrio (mg.L^{-1}), e q_e é a massa de adsorvato no adsorvente em equilíbrio (mg.g^{-1}).

Figura 3.4 - Adsorção em batelada em ensaios laboratoriais



Fonte: Autor (2021)

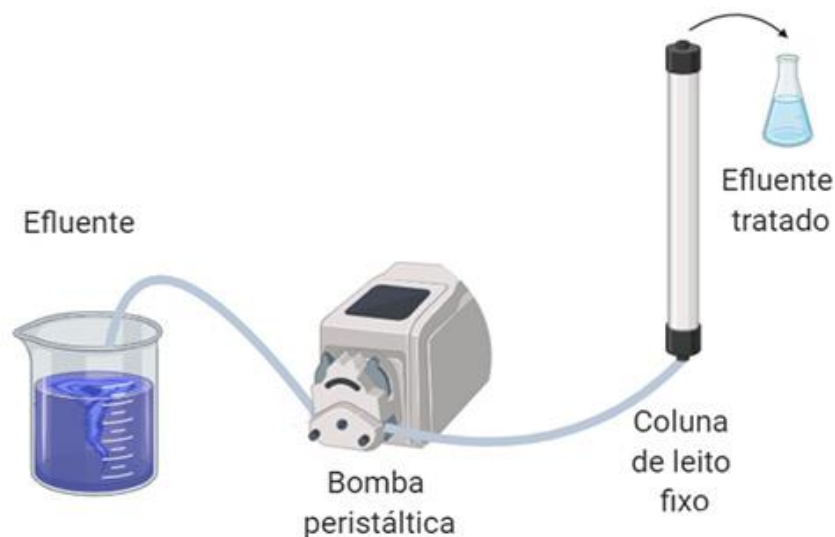
Quando o adsorvente está sendo utilizado pela primeira vez, a quantidade de massa de adsorvato presente no adsorvente no $t=0$ é zero e o volume constante.

Deste modo, a massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio é descrita pela Equação 3.5.

$$q_e = (C_o - C_e) * V * m^{-1} \quad (3.5)$$

No processo de adsorção em coluna fixa, um efluente com concentração conhecida de adsorvato é bombeado até uma coluna de leito fixo onde fica localizado o material adsorvente. Então, o líquido tratado é direcionado para ser recolhido, como pode ser observado na Figura 3.5. O comportamento do processo de adsorção em leito fixo é descrito por meio da curva de ruptura que é a relação entre concentração de efluente e o tempo do processo (ou volume tratado) (NASCIMENTO *et al.*, 2014). De modo geral, o ponto de ruptura (C_b) corresponde a 5% da concentração inicial ou pode ser determinada tomando por base o limite permitido na legislação para concentração de determinado contaminante no corpo hídrico.

Figura 3.5 - Adsorção em coluna de leito fixo em ensaios laboratoriais

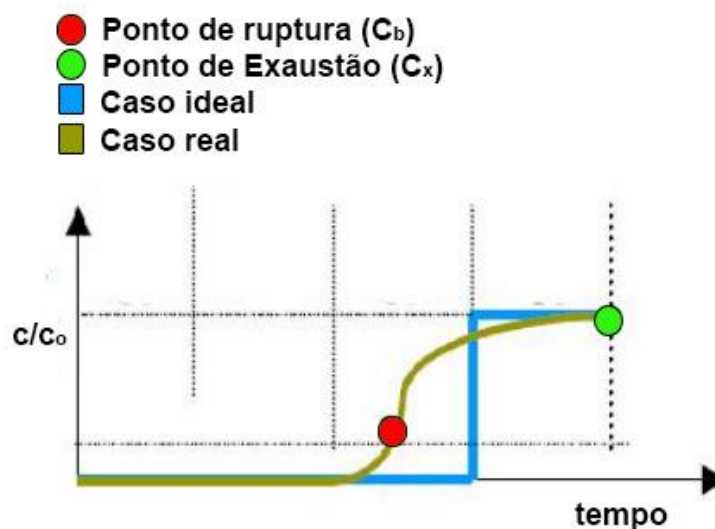


Fonte: Autor (2021)

O ponto de exaustão da coluna (C_x), corresponde ao momento em que o adsorvente começa a saturar e, de modo geral, equivale ao valor de 90% da concentração inicial. O período compreendido entre C_b e C_x é denominado zona de transferência de massa, sendo o momento em que mais ocorre transferência de massa (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A curva de ruptura, como pode ser observado na

Figura 3.6, é obtida através da relação da concentração de adsorvato no efluente tratado pela concentração inicial (C/C_0) em função do tempo.

Figura 3.6 - Ilustração da curva de ruptura de uma coluna de adsorção.



Fonte: Adaptado de Silva (2015)

A Figura 3.6 apresenta o comportamento ideal da curva de ruptura, em que a coluna preenchida com adsorvente entra em contato com uma grande quantidade de adsorvato, fazendo com que os sítios disponíveis para adsorção sejam preenchidos e a curva de ruptura apresente um comportamento linear, aumentando até o ponto de saturação. Entretanto, devido a resistência ocasionado pelo filme líquido situado na vizinhança das partículas do adsorvente, a curva de ruptura leva um tempo pra se estabelecer, formando uma curva até o ponto de exaustão (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na adsorção em leito fixo, existem alguns modelos matemáticos que são capazes de estimar parâmetros importantes que auxiliam na interpretação da curva de ruptura. Neste sentido, cabe salientar o modelo de Thomas e o modelo de Yoon-Nelson. Ambos os modelos são matematicamente simples e são adequados para descrever ensaios em leito fixo em escala laboratorial (DOTTO; MCKAY, 2020).

O modelo de Thomas foi proposto com base na cinética de Langmuir de adsorção-dessorção, em que as forças motrizes seguem uma cinética de reação reversível de segunda ordem e também não considera que há dispersão axial (THOMAS, 1944). Além disso, este modelo assume um valor para C_i no início da

adsorção ($t=0$). Por ser um modelo de fácil aplicação e estimar capacidade máxima de adsorção, é um dos modelos mais utilizados na interpretação de dados de leito fixo realizados em escala laboratorial (BISWAS; MISHRA, 2015; CHANG *et al.*, 2018; LÓPEZ-CERVANTES *et al.*, 2018; PATEL, 2020; SAADI; SAADI; FAZAELI, 2013; SYLVIA *et al.*, 2018). A equação que descreve este modelo está representada na Equação 3.6

$$C_t = \frac{C_e}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} q_{th} m}{Q_{th}} - k_{th} C_e t\right)} \quad (3.6)$$

onde k_{th} é a constante de taxa de Thomas ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); m é a massa de adsorvente no interior da coluna (g); q_{th} é a capacidade máxima de adsorção do modelo Thomas (mg g^{-1}) e Q_{th} é o fluxo de alimentação da coluna (mL min^{-1}).

O modelo de Yoon-Nelson toma por base o pressuposto de que a diminuição da probabilidade de adsorção, para cada molécula de adsorvato, está ligada proporcionalmente à probabilidade de ruptura do adsorvato no adsorvente e à probabilidade de adsorção do adsorvato (YOON; NELSON, 1984). O modelo de Yoon-Nelson, que está representado na Equação 3.7, é relativamente simples pois não requer detalhes acerca das propriedades físicas do leito, características físicas do adsorvente ou o tipo do material adsorvente (GONG *et al.*, 2015).

$$C_t = \frac{C_e}{1 + \exp(k_{yn} (\tau_h - t))} \quad (3.7)$$

onde K_{yn} é a constante de taxa de Yoon-Nelson (min^{-1}); τ_h é 50% do tempo necessário para a ruptura do soluto (min).

3.3.1 Materiais adsorventes

Todo material tem uma determinada capacidade de adsorção, porém para ser classificado como um material adsorvente deve possuir algumas características específicas, como estabilidade química e física, propriedades mecânicas consideráveis (para evitar sua quebra ou erosão), baixo custo, não ser tóxico, elevadas áreas superficiais e alta capacidade de adsorção (MENEZES, 2010).

Os materiais adsorventes mais populares são as zeólitas, carvões ativados, argilas ativadas e alumina ativada (FRANCHI, 2004; SILVA, 2019). Diversos estudos propõem a utilização de resíduos como matéria prima na produção de novos materiais adsorventes, visando o seu aproveitamento e a produção de adsorventes de baixo custo (CALVETE *et al.*, 2010b; PUCHANA-ROSETO *et al.*, 2016; RIBAS *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2019; SAUCIER *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2020; SISWOYO *et al.*, 2019; VARGAS *et al.*, 2020; YAZIDI *et al.*, 2020; ZAINI *et al.*, 2013).

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais utilizados, possuindo elevadas áreas superficiais (até $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e porosidade. Sua aplicação na adsorção pode ser tanto do tipo sólido-líquido quanto sólido-gasoso, sendo utilizado principalmente na remoção de contaminantes em efluentes e na remoção de odor, cor e sabor (PINTO, 2011). As propriedades do carvão ativado estão relacionadas com a matéria prima precursora e com os processos utilizados na sua produção. De modo geral, a produção do carvão ativado é iniciada através de um pré-tratamento da matriz estudada, este tratamento envolve geralmente as etapas de secagem, moagem e peneiramento (SILVA, 2019; VALÉRIO FILHO *et al.*, 2020). Usualmente, o processo é iniciado com a carbonização do material precursor em atmosfera inerte (pirólise) seguida da ativação, que pode ser física ou química. Ainda, o processo pode ocorrer partindo-se da impregnação do material precursor com um agente ativante químico com a posterior pirólise ou carbonização do material impregnado (VALÉRIO FILHO *et al.*, 2020). O uso de agentes químicos com essa finalidade tem sido amplamente disseminado, sendo o ácido fosfórico, o cloreto de zinco, o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio e o ácido sulfúrico os mais utilizados (SILVA, 2019). De um modo geral, tais etapas, têm por objetivos produzir uma massa de carbono fixo, aumentar a área superficial do carvão e produzir sítios ativos disponíveis para a adsorção. Os grupos funcionais presentes na sua superfície são extremamente importantes para a capacidade de adsorção de determinado adsorvato que se pretende remover. Estes grupos são formados no processo de produção do carvão ativado através da interação do material precursor, dos ativadores químicos e térmicos e da atmosfera (DUONG, 1998; MANGUEIRA, 2014).

As propriedades físicas do carvão ativado, como área superficial, tamanho e distribuição de poros, são desenvolvidas na etapa de ativação térmica devido ao desarranjo das camadas do adsorvente e da formação de seus interstícios (SILVA,

2019). Estas características formam uma rede tridimensional extremamente amorfa. Everett (1972) classificou os poros quanto ao seu tamanho, apresentado no Quadro 3.2.

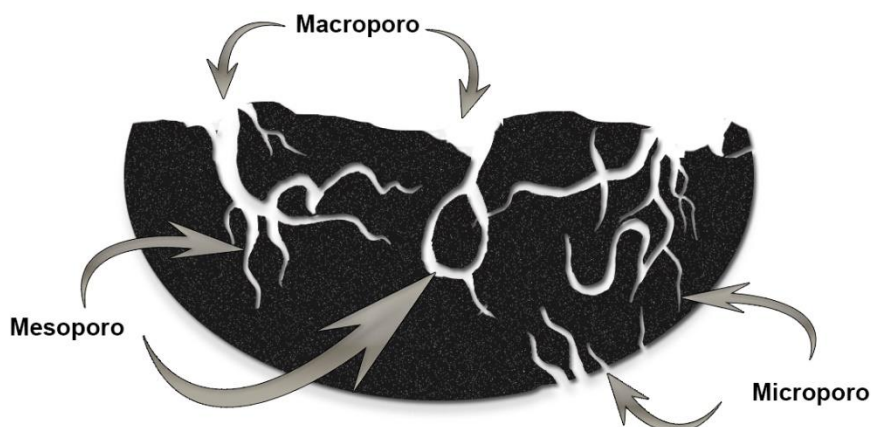
Quadro 3.2 - Classificação de tamanho de poro.

Tipo	Diâmetro médio	Utilização
Macroporo	$d > 50 \text{ nm}$	Servem de condutos de passagem para o interior do adsorvente.
Mesoporo	$50 > d > 2 \text{ nm}$	Responsável pela elevada área superficial e também pela adsorção de moléculas grandes como corantes.
Microporo	$2 \text{ nm} > d$	Responsável pela elevada área superficial e também pela adsorção de moléculas pequenas como de fármacos ou na adsorção sólido-gás.

Fonte: Adaptado de Everett (1972)

A Figura 3.7 apresenta uma visualização esquemática do arranjo dos poros em uma partícula de carvão ativado.

Figura 3.7 - Esquema do tamanho de poro de uma partícula de carvão ativado



Fonte: Autor (2021)

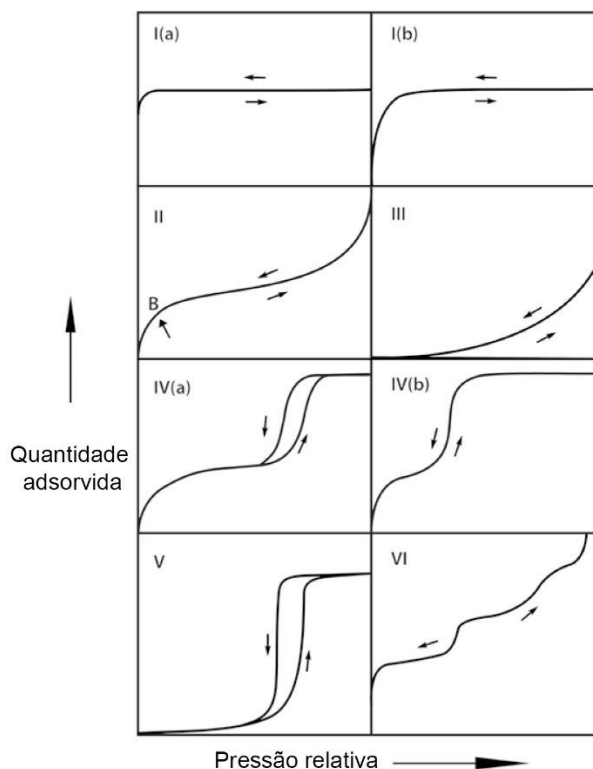
Apesar da determinação dos grupos funcionais e das características morfológicas do adsorvente serem extremamente importantes para interpretar a interação entre adsorvente-adsorvato, para melhor entender os mecanismos que regem a operação unitária de adsorção, comumente são realizados os estudos de isoterma de equilíbrio e cinética.

3.3.2 Isotermas de equilíbrio

Em 1985, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) publicou um estudo dos principais comportamentos das isotermas de equilíbrio de fisissorção (SING; EVERET; HAUL, 1985). Tais isotermas foram aceitas pela comunidade científica e utilizadas ao longo de 30 anos para especificar o equilíbrio do processo de adsorção, bem como sua interpretação teórica. Elas foram apresentadas por meio da relação entre a quantidade de adsorvato no adsorvente em função de sua concentração (sólido-líquido) ou pressão (sólido-gás) em equilíbrio (PUCHANA-ROSETO, 2017; SILVA, 2019).

Em 2015, visto a identificação de novas características no comportamento das isotermas (Figura 3.8), a IUPAC refinou sua classificação de 1985; tais alterações foram feitas devido à identificação de que os novos comportamentos estão altamente relacionados com as estruturas dos poros (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 3.8 - Classificação das isotermas de fisissorção.



Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015)

As isotermas identificadas como sendo do Tipo I são atribuídas a sólidos microporosos que apresentam superfícies externas relativamente pequenas. A adsorção retratada nessa isoterma é limitante, sendo governada pelo volume de microporos acessíveis e não pela superfície interna. A isoterma do Tipo I (a), na adsorção de nitrogênio (a 77 K) e de argônio (a 87 K), é observada em materiais microporosos com predominância de poros com largura aproximada de 1 nm, enquanto a isoterma do Tipo I (b), nas mesmas condições, está relacionada a materiais com poros de largura menor que 2,5 nm (SING; EVERET; HAUL, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

A isoterma do Tipo II é característica de materiais adsorventes que apresentam heterogeneidade no tamanho de poro. A adsorção deste tipo de isoterma apresenta multicamadas irrestritas (SING; EVERET; HAUL, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

A isoterma do Tipo III não apresenta uma formação de monocamada identificável, pois a interação entre adsorvente e adsorvato é relativamente fraca e os adsorvatos migram ao redor de locais mais favoráveis na superfície do sólido não poroso ou macroporoso (SING; EVERET; HAUL, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do Tipo IV estão relacionadas a adsorventes mesoporosos que apresentam uma adsorção multicamada que começa nas paredes do mesoporo, sendo seguida pela condensação no poro. A condensação no poro ocorre quando o gás condensa a uma fase líquida dentro do mesmo, e este fenômeno ocorre a uma pressão inferior à de saturação do líquido puro (SING; EVERET; HAUL, 1985; THOMMES *et al.*, 2015). A isoterma Tipo IV (a) ocorre quando a largura dos poros é superior a uma largura admitida, que está relacionada as condições da adsorção e da temperatura. Enquanto a isoterma do Tipo IV (b) apresenta mesoporos mais estreitos ou cônicos (PUCHANA-ROSETO, 2017; THOMMES *et al.*, 2015)

A isoterma do Tipo V é bastante similar à do Tipo III; tal fato é atribuído a baixa interação entre adsorvente-adsorvato. A isoterma do Tipo VI é atribuída a adsorção camada a camada de um material uniforme não poroso, e cada platô no gráfico dessa isoterma é representativo da formação de uma determinada camada de adsorvato (ROSETO, 2017; SILVA, 2019; SING; EVERET; HAUL, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

Além das isotermas propostas pela IUPAC, algumas equações isotérmicas têm sido amplamente aceitas para descrever a adsorção sólido-líquido, sendo utilizadas para estimar diversos parâmetros que ajudam a entender o processo de adsorção, como por exemplo, a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente consegue adsorver (q_{max}). Alguns exemplos serão mostrados no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 - Modelos de Isoterma de equilíbrio

(continua)

Modelo	Equação	Suposições
Linear ou Henry (HENRY, 1803)	$q_e = k_H \cdot C_e$ (3.8)	aplicável somente em concentrações baixas de adsorvato; serve como base para outras isotermas.
Langmuir (LANGMUIR, 1918)	$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$ (3.9)	a superfície do adsorvente possui um número fixo de sítios; cada sítio é ocupado por apenas uma molécula de adsorvato; formação de monocamada; a adsorção é reversível.

Quadro 3.3 - Modelos de Isoterma de equilíbrio

(continuação)

Freundlich (FREUNDLICH, 1907)	$qe = k_F \cdot Ce^{1/n}$ (3.10)	a concentração adsorvida aumenta infinitamente com o aumento da concentração da solução; pode ser aplicado tanto em fisissorção como em quimissorção; estima valores aproximados de heterogeneidade da superfície e do tipo de adsorção.
Sips (SIPS, 1948; SIPS, 1950)	$qe = \frac{q_{ms} \cdot (k_s \cdot Ce)^{ms}}{1 + (k_s \cdot Ce)^{ms}}$ (3.11)	modelo empírico que combina as equações de Langmuir (altas concentrações de adsorvato) e Freundlich (baixas concentrações de adsorvato).
Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959)	$qe = \frac{k_{RP} \cdot Ce}{1 + \alpha_{RP} \cdot Ce^\beta}$ (3.12)	descreve uma isoterma linear para baixa cobertura superficial ($\beta = 0$) e uma isoterma de Langmuir quando $\beta = 1$; mecanismo de adsorção é híbrido; não segue a adsorção ideal em monocamada.

Fonte: Autor (2021)

Nas equações 3.8 a 3.12, K_H é a constante de Henry ($L \cdot mg^{-1}$); K_L é a constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$); K_F é a constante de Freundlich ($mg \cdot g^{-1} \cdot (mg \cdot L^{-1})^{-1/n}$); n indica a intensidade da adsorção; q_{ms} é a capacidade máxima de adsorção para Sips; K_s é a constante de Sips, ms é o expoente de Sips; K_{RP} e α_{RP} são constantes de Redlich-Peterson ($L \cdot g^{-1}$) e ($mg \cdot L^{-1}$); β é o coeficiente de heterogeneidade de Redlich-Peterson.

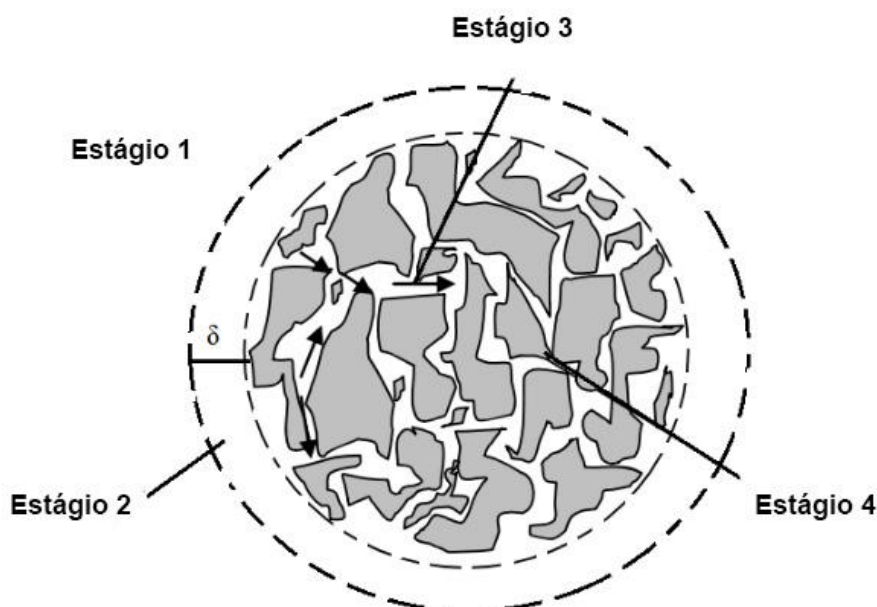
A relação de equilíbrio do processo de adsorção é, de modo geral, expressada na forma de isoterma. Todavia, para melhor entender os mecanismos envolvidos até a etapa de equilíbrio, são necessários os estudos de cinética. Através dos estudos de cinética é possível avaliar a influência do tempo no processo de adsorção (ARIM, 2018).

3.3.3 Cinética da adsorção

Antes de atingir as condições de equilíbrio, a operação unitária de adsorção é governada pela transferência de adsorvato da solução para os sítios ativos das partículas de adsorvente. Esta interação entre adsorvato-adsorvente determina o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio (WORCH, 2012).

A cinética da operação unitária adsorção se trata da descrição da velocidade da retirada de um determinado adsorvato de um fluido por um adsorvente (ARIM, 2018). Este processo pode ser dividido em quatro estágios consecutivos de transferência de massa (Figura 3.9) (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O primeiro estágio corresponde ao transporte da partícula de adsorvato da solução líquida para a fronteira hidrodinâmica ao redor da superfície do adsorvente. No segundo estágio, a partícula é transferida para superfície externa do adsorvente, esta etapa é denominada como difusão externa. O terceiro estágio corresponde a transferência da partícula para o interior da partícula do adsorvente, denominada difusão intrapartícula. No quarto estágio, o adsorvato interage com o interior do adsorvente e essa interação pode ser química e/ou física (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 3.9 - Estágios de transferência de massa em um material adsorvente.



Fonte: Adaptado de Arim (2018)

A cinética é influenciada pelas características de todos os componentes presentes no processo de adsorção: a porosidade e os grupos reativos presentes na superfície do adsorvente, a massa molar e a solubilidade do adsorvato, a temperatura e o pH da solução (CARDOSO *et al.*, 2011).

Foram desenvolvidos no decorrer dos avanços dos estudos sobre a cinética da adsorção diversos modelos que auxiliam na compreensão das variáveis intrínsecas das taxas cinéticas (SILVA, 2019). Neste documento, será apresentado os modelos

mais utilizados no estudo tratamento de águas residuárias, que são o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem, o modelo de Elovich e o modelo de difusão intrapartícula (ARCHIN; SHARIFI; ASADPOUR, 2019; ASUHA *et al.*, 2020; CALVETE *et al.*, 2010a, 2010b; GONÇALVES *et al.*, 2019; HO, 2006; SOUZA; DOTTO; SALAU, 2019)

O Modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 3.13 e 3.14) foi desenvolvido em 1898 por Lagergren, sendo a primeira equação formulada para descrever o processo de adsorção sólido-líquido que tomava por base a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente. O princípio adotado é o de que a taxa de remoção do adsorvato é proporcional a diferença na concentração de saturação e ao número de vazios disponíveis na superfície do sólido.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.13)$$

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.14)$$

em que q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg.g^{-1}); q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}); t é o tempo (min), e k é a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo de pseudo-primeira ordem é uma das equações mais utilizadas para calcular a velocidade da adsorção de soluto em uma solução líquida (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011), porém, na maioria dos estudos, não se ajusta bem a faixas superiores a 30 min (AKSU, 2001).

O modelo de pseudo-segunda ordem (Equações 3.15 e 3.16) foi estudado e popularizado por Ho e McKay (1998). Este modelo obedece ao princípio de que a velocidade da adsorção depende da quantidade adsorvida de adsorvato na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no ponto de equilíbrio. A concentração inicial de adsorvato não é considerada neste modelo (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.15)$$

$$q_t = \left(\frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (3.16)$$

em que k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

O modelo de Elovich (Equação 3.17) é aplicado na quimissorção, de modo que seu ajuste é extremamente satisfatório em processos de adsorção lenta (SILVA, 2019) e superfícies heterogêneas (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011),

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(\alpha\beta_e) + \frac{1}{\beta_e} \ln t \quad (3.17)$$

em que β_e é o valor do número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema (g. mg^{-1}); α é a velocidade inicial de adsorção $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

A difusão é um dos principais mecanismos presentes no processo de adsorção, supondo que o transporte da molécula do adsorvato é realizado por difusão e as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não conseguem interpretar esse mecanismo, a Equação 3.18 pode ser aplicada,

$$q_t = k_{di} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C_{di} \quad (3.18)$$

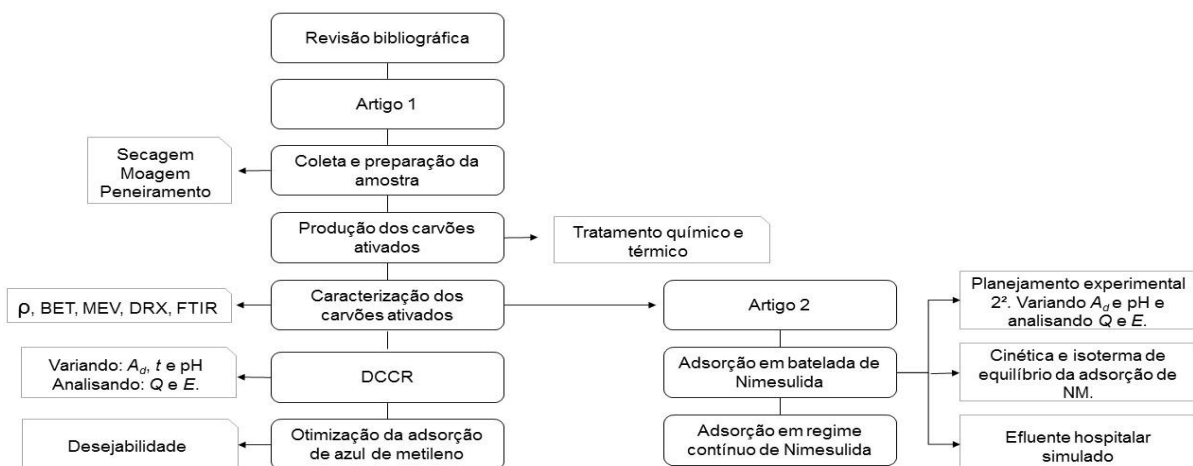
em que k_{di} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) e C_{di} é a estimativa da espessura da camada limite (mg.g^{-1}).

A Equação 3.18, denominada modelo de difusão intrapartícula, é derivada da Lei de Fick, ou seja, a fronteira hidrodinâmica em volta do adsorvente é desprezada e o único mecanismo que controla a adsorção é o de difusão intrapartícula. Este modelo pode ser aplicado em adsorventes com grande distribuição de tamanho de poro e elevada área superficial (SILVA, 2019).

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho em formato de artigos de acordo com a Figura 4.1.

Figura 4.1 – Diagrama de blocos das etapas desenvolvidas na pesquisa



Fonte: Autor (2021)

O Artigo 1 aborda a metodologia utilizada para produção dos carvões ativados de LETA e a caracterização desses materiais adsorventes utilizando as técnicas de BET, DRX, FTIR, TGA e DTGA. Além disso, foi realizado um planejamento composto central rotacional para otimizar a adsorção do corante azul de metileno, analisando os fatores de tempo de contato, pH inicial da solução e dosagem de adsorvente para as respostas capacidade de adsorção e eficiência de remoção. Este artigo foi publicado dia 17 de fevereiro de 2021 no periódico *Bulletin of Materials Science* (fator de impacto: 1,392; classificação *qualis* periódicos: B1 Materiais).

O Artigo 2 contempla a adsorção do anti-inflamatório nimesulida utilizando o adsorvente produzido a partir do LETA. Foram realizados nesse artigo ensaios de adsorção em batelada para avaliar os efeitos de dosagem de adsorvente e pH inicial (planejamento experimental 2^2), com base nesses resultados foi possível dar continuidade aos ensaios de cinética e isoterma de equilíbrio. O adsorvente produzido foi avaliado também quanto a sua eficiência de adsorção de nimesulida em meio competitivo com sais, açúcares e outros compostos inorgânicos. Além disso, foi realizado o ensaio de adsorção em leito fixo avaliando a influência do diâmetro da

coluna do leito na adsorção nimesulida. Pretende-se submeter este artigo a um periódico com classificação *qualis* A1-A2 em Materiais e fator de impacto >2.

4.1 Artigo 1

Optimization of cationic dye removal using a high surface area activated carbon from water treatment sludge

Alaor Valério Filho^a, Raíssa Xavaré Kulman^b, Natália Nara Janner^c, Luana Vaz Tholozan^c, André Ricardo Felkl de Almeida^{a,b,c}, Gabriela Silveira da Rosa^{a,b,c}.

^a Graduate Program in Science and Engineering of Materials, Federal University of Pampa, 1650 Maria Anunciação Gomes Godoy Avenue, Bagé, Rio Grande do Sul 96413-172, Brazil.

^b Graduate Program in Engineering, Federal University of Pampa, 810 Tiaraju Avenue, Alegrete, Rio Grande do Sul 97546-550, Brazil.

^c Chemical Engineering, Federal University of Pampa, 1650 Maria Anunciação Gomes Godoy Avenue, Bagé, Rio Grande do Sul 96413-172, Brazil

Abstract

A high surface area activated carbon from water treatment plant sludge (WTS) was employed as adsorbent material to remove methylene blue (MB) dye from aqueous solutions. In this research, the effect of parameters of adsorbent dosage, time of contact, and pH on adsorption capacity and efficiency were determined. Global Desirability Methodology (GDM) was applied by using Central Composite Rotational Statistical Design (CCRD) in order to optimize the adsorption of dye solution of MB by washed activated sludge carbon (WASC). Activated carbons obtained from water treatment sludge were characterized by FTIR, TGA, XRD, and BET techniques. The mesoporous material WASC showed a total pore volume of $0.439 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and the largest specific surface area of $582.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The production of WASC indicates to be an excellent option in the sustainable use of WTS residue.

Keywords: methylene blue, global desirability methodology, watercourse treatment.

1. Introduction

The concern with the growth of population and consumption of water is increasing [1]. The United Nations projects that the number of people in the world will

increase by 36.29% and water consumption will increase by 20 to 33% between 2010-2050 [2,3].

In the process of water potabilization, the raw water is treated through coagulation, flocculation, sedimentation, filtration, and disinfection processes in a water treatment plant (WTP). Currently, only one WTP produces approximately 100 thousand tons of sludge per year as waste from this process [4].

This sludge is called water treatment sludge (WTS), and its disposal has become a global-scale problem [5]. Despite having legislation to regulate that disposal, it is still improperly done in nearby watercourses [6–8], increasing the number of suspended solids, harming sea life, and hindering WTP processes [9]. Countries like Portugal and Taiwan head the annual sludge production ranking, producing 6.42 and 5.06 tons of dry sludge per capita respectively.

Due to the cost of proper treatment [5] and the volume of WTS produced, eco-friendly methods have currently been studied. Among the works, it is worth mentioning Monteiro *et al* (2007) [10], Godoy *et al* (2019) [11], and Martínez-García (2011) [12], who have analyzed the feasibility of using WTS in the area of building materials; and Ooi *et al* (2018) [13] explored the reuse potential of aluminum present WTS through acid leaching. The use of WTS in the production of adsorbents has been explored with several methodologies [14]. Regarding the S_{BET} (surface area BET) of the adsorbents, several values were obtained: $87.10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, using the H_3PO_4 activating agent [15]; $23.72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, with pyrolysis at 400°C [16]; $341.20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, using 5% rice husk and thermal activation at 900°C [17]; $381,61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, using the KOH activating agent and pyrolysis at 600°C [18].

Watercourse contamination has become a serious problem in recent years due to waste from the textile, paper, and food industries [19]. Methylene Blue (MB), a dye used in the bonding of clothes and paper is the subject of studies [20–25] since its degradation is complex and its toxicity is high. Among the ways to treat water bodies contaminated by MB, the most prominent form is adsorption because it is a simpler and less expensive process, and it has the ability to separate contaminant compounds from water bodies [26].

In the adsorption process, the dyes are transferred from the aqueous effluent to a solid phase. Thus, the adsorbent can be regenerated or maintained without contact with the environment. Several adsorbents materials have been developed, seeking

efficiency and low cost, such as activated carbon [27,28], biochar [29], zeolites [30], bioadsorbents [31], and clayey materials [32].

The objective of this work is to add value to the residue WTS produced on a large scale, proposing sustainable use as raw material for activated carbon production. The study also emphasized the adsorbents characterization and optimization of the MB textile dye adsorption process. It is worth mentioning that studies have already been published using WTS as a raw material for adsorbents production [15–17]. Nevertheless, due to the different compositions of different sludge and the chemical and physical modifications in the formulation of new adsorbent material, this study aims to contribute to improving the physical structure of activated carbon produced from WTS, contributing to a higher S_{BET} .

2. Materials and Methods

2.1 Production and characterization of activated carbons

The WTS was collected at the WTP of Bagé, RS, Brazil, and characterized in terms of moisture content, pH, and total aluminum (Al) [33]. After collection, the sample was oven-dried (Nova Ética, model 109-1) at 65 °C for 48 h, and it was milled into a powder utilizing a mill (Marconi, Croton model). Then, the sample was subjected to a particle size separation using an electromagnetic sieve shaker (Bertel, model 4830) to obtain particles <495 μm adapted from Streit *et al* (2019) [34].

The chemical activation of the adsorbent was performed at a ratio of 1:0.8:0.2 of WTS, zinc chloride, and calcium hydroxide. Thermal activation was performed by pyrolysis in a stainless-steel reactor at 550 °C for 30 min (heating rate of 3°C per minute) under N_2 atmosphere. Pyrolysis is utilized to increase the porosity of the precursor material, by removing the volatile compounds from these pores and assist in the formation of functional groups on the surface of the adsorbent. In this methodological route, it was obtained the Activated Sludge Carbon (ASC).

As a means to obtain the washed activated sludge carbon (WASC), acid leaching with 6 mol L^{-1} HCl was performed to remove remaining inorganic material [35]. After, the sample was washed with water until it attained a neutral pH.

The adsorption technique (Quantachrome Instrument, NOVA 4200e, USA) and BET method were utilized for obtaining the physical structure characteristics of ASC

and WASC. Initially, the samples were maintained at 300°C for 3 h in a vacuum for degassing.

The orientation and crystalline structures of the ASC and WASC were analyzed by the X-ray diffraction (XRD) (Rigaku ULTIMA IV, Japan) applying a Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at 40 kV, by scanning step over the range of 10 - 70° using the geometry of Bragg-Brentano.

The reactive groups present on the surface of the ASC and WASC were obtained by the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Perkin-Elmer UATR Two) technique. The spectrum was performed in the range of 500-4500 cm^{-1} , with 32 scans per spectrum and with a resolution of 4 cm^{-1} .

The thermal decomposition was evaluated by the thermogravimetric analyzes (TGA) of ASC and WASC using 7 mg of sample on the instrument (SHIMADZU TGA 50, Japan) with a heating rate of 10°C min^{-1} and N₂ flow rate of 20 mL min^{-1} .

2.2 Adsorption process and statistical optimization analysis

The utilization potential of the activated carbons obtained was evaluated through adsorption batch experiments.

The concentrations of MB in the liquid phase were quantified by UV-VIS spectrophotometer at 665 nm, using a standard curve with concentrations ranging from 0.4 to 20 mg L⁻¹.

In order to analyze the effects of the experimental conditions on adsorption and to optimize the process, a Central Composite Rotational Statistical Design (CCRD) was applied. The 10th version of STATISTICA was employed to investigate the effect of pH, adsorbent dosage, and the time of contact on adsorption capacity and efficiency. Adequacy of the models was analyzed by variance analysis (ANOVA). To perform the optimization of the two dependent variables simultaneously (*Q* and *R*), it was applied the Global Desirability Methodology (GDM).

The independent variables in CCRD were adsorbent dosage (g L^{-1}), contact time (min), and pH at 5 levels [36]. It was arbitrated 5 repetitions of the central point to provide an estimate of pure error and 6 axial points to obtain a second-order model (1) for the prediction of dependent variables.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j} \sum_j \beta_{ij} X_i X_j + e \quad (1)$$

where β_0 corresponds to constant coefficient; β_i , to linear; β_{ii} , to quadratic; β_{ij} , to interaction; X_i , to independent variable levels; k , to the number of variables; e , experimental error; and Y , to the model response.

Table 1 reports the operating conditions and the respective levels used for the CCRD independent variables: adsorbent dosage (A_d), time of contact (t), and pH. The ranges of operating conditions were obtained from preliminary trials [37,38]. It was used 50 mL of MB solution 70 mg L⁻¹ as the adsorbate. A shaker (NOVA ÉTICA, model 109-1) was used to agitate the adsorbent-adsorbate mixtures at 120 rpm. After agitation at a specified time, the mixtures were centrifuged (QUÍMIS) at 3000 rpm for 5 min for separation of the dye solutions from, the adsorbent.

Factors	Units	Levels				
		-1.68	-1	0	1	1.68
A_d	g L ⁻¹	6.59	10	15	20	23.41
T	min	13.2	20	30	40	46.8
pH	-	2	4	7	10	12

Table 1. Independent variables and design levels.

The adsorption capacity (Q) and efficiency (E) were determined by (2) and (3) respectively.

$$Q = \frac{C_i - C_f}{M} \cdot V \quad (2)$$

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

where C_i is the initial concentration; C_f , the final concentration; M , adsorbent dosage; and V , the volume of solution.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of WTS and activated carbons

The results of the characterization of WTS are shown in Tabela 2. The amount of moisture contents for raw (M_w) and dried (M_{wd}) materials were 92.5% (w.b.) and 4% (w.b.), respectively. WTS presented a pH value of 5.55, which is in agreement with

Dassanayake *et al.* [39], who claims that sludges with high total aluminum present the pH between 5.12 and 8.0. The high values of total aluminum in the sludge are due to the use of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in WTP process as the coagulant.

	M _W (% w.b.)	M _{Wd} (% w.b.)	pH	Al (mg L ⁻¹)
WTS	92.50	4	5.55±0.35	6144.11

Table 2. Characterization of WTS

The corresponding N₂ adsorption-desorption isotherms of the samples are presented in Figure 1.

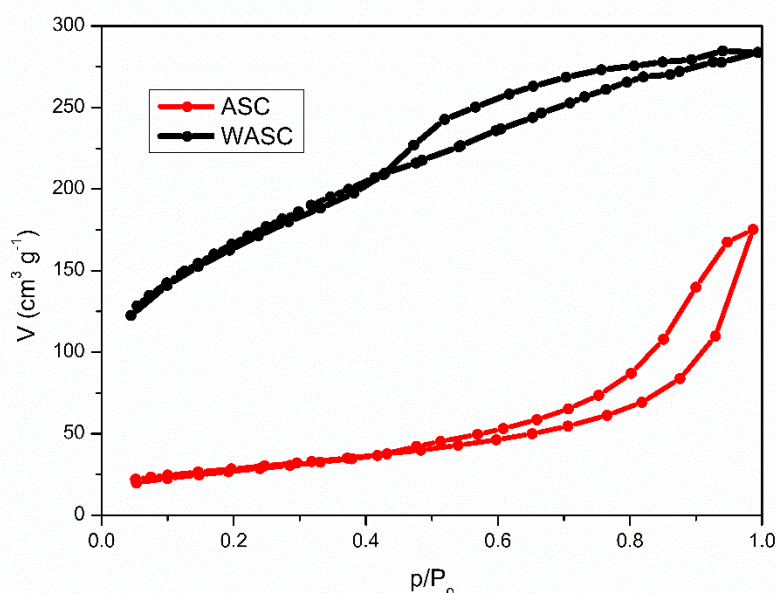


Figure 1. N₂ adsorption–desorption isotherms of ASC and WASC

The N₂ adsorption-desorption isotherms of ASC and WASC matches type IV(a), such a behavior corresponds to mesoporous materials [40]. The H3-type hysteresis loop from ASC indicates a slit-shaped pores [40]. The WASC sample presents a type H4 hysteresis loop and also corresponds to the slit-shaped pores pattern, even though smaller than ASC [40]. Table 3 shows the values of the textural characterization from the ASC and WASC, which analyzes the surface area BET (S_{BET}), pore volume (P_V), and pore diameter (P_D).

Adsorbents	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	P_V ($cm^3 g^{-1}$)	P_D (nm)	ρ ($g cm^{-3}$)
ASC	100.3	0.271	10.81	2.7315 ± 0.0016
WASC	582.0	0.439	3.02	2.2357 ± 0.0023

Table 3. The BET characterization of ASC and WASC

The S_{BET} of the WASC presented significantly higher values than ASC. The S_{BET} values for WASC are superior to works that had already produced activated carbon of WTS [15–17].

It was observed that the increase in S_{BET} of WASC was caused by the hydrolyzation of inorganics in the organic precursor. The presence of inorganics compounds in the carbon material during pyrolysis obstructed the shrinkage of carbon particles. The results have shown the importance of the acid washing step in the production of activated carbon, in which their porosities, filled by inorganic reminiscent material, were increased by the removal of the inorganics present in the carbon materials [35].

Considering the results of pore diameter from ASC and WASC and the MB molecule size (0.59 x 1.38 nm) [41], it is possible to analyze that both activated carbons have a predominantly mesoporous pore size distribution and are capable of adsorbing the contaminant. Besides, the structural properties (S_{BET} , P_V and P_D) of the WASC agrees with the studies that have used similar methodologies in the production of activated carbons [35,42–44].

Figure 2 shows the presence and intensity of the molecular groups present in the samples.

In figure 2, the ASC sample demonstrates an increase in alcoholic and phenolic O-H groups compared to WASC, represented by the intense band between 3600-3400 cm^{-1} [45–47]. The band range 1700-1400 cm^{-1} indicates the presence of C=O carboxylic acid stretching [35,47,48]. The band of WASC at 1083 cm^{-1} indicates the presence of C-O stretching of phenol and alcohol [45,47]. The 940-665 cm^{-1} band, more pronounced in WASC, indicates the presence of bending O-H [35,45]. The delocalized electrons on the basal planes of the carbonaceous adsorbents and free electrons of the aromatic rings of MB molecules are responsible for the interaction of MB molecules with the surface of the activated carbon materials [36].

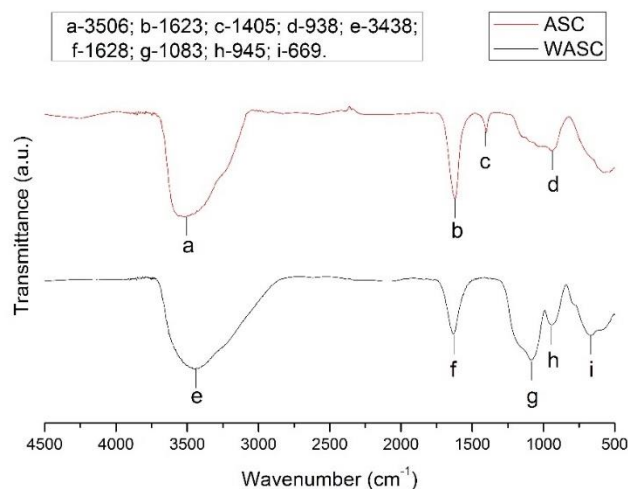


Figure 2. The FTIR spectrums of ASC and WASC

Figure 3 shows the XRD patterns of the ASC and WASC.

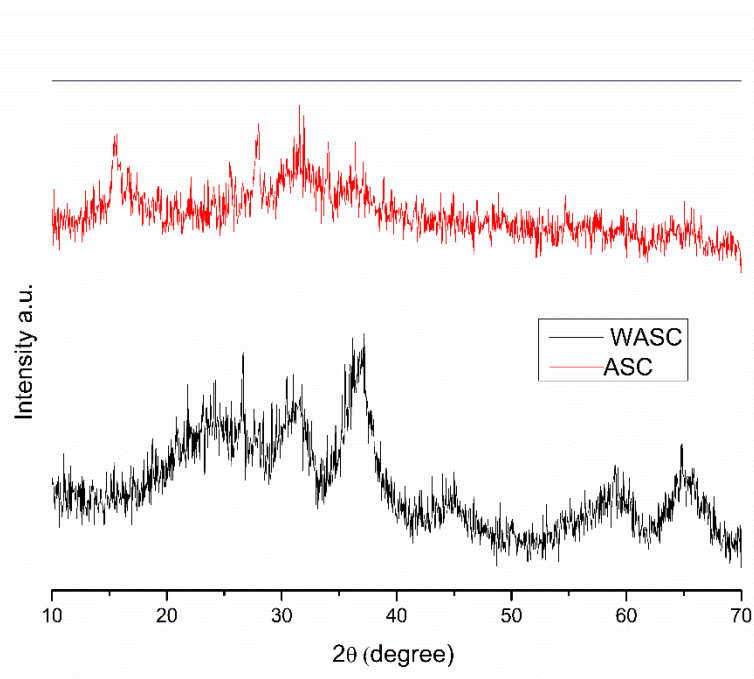


Figure 3. XRD of ASC and WASC

The XRD charts of ASC indicate the presence of Calcium Carbonate, Zinc Aluminum Oxide, Calcium Aluminum Oxide, Calcium Carbonate, Zinc Oxide, and Silicon. Thus, they are in agreement with the inorganic compounds in the WTS and the activating agents used for the production of the samples. WASC has a predominantly

amorphous structure represented by the wide bands (15-40°). The remaining crystalline phase of Calcium Aluminum Oxide and Zinc Aluminum Oxide is indicated by the large peaks in the charts. After HCl leaching, the increase of WASC peaks is larger than those of ASC, which indicates that particles of remaining crystalline material are smaller than in ASC [48]. This indicates that the acidic treatment was efficient in the removal of inorganics, only remaining nanoparticles in the WASC sample, which suggests that WASC is a more effective adsorbent material [48,35]. This observation concurs with the thermogravimetric profiles for the ASC and WASC in figure 4.

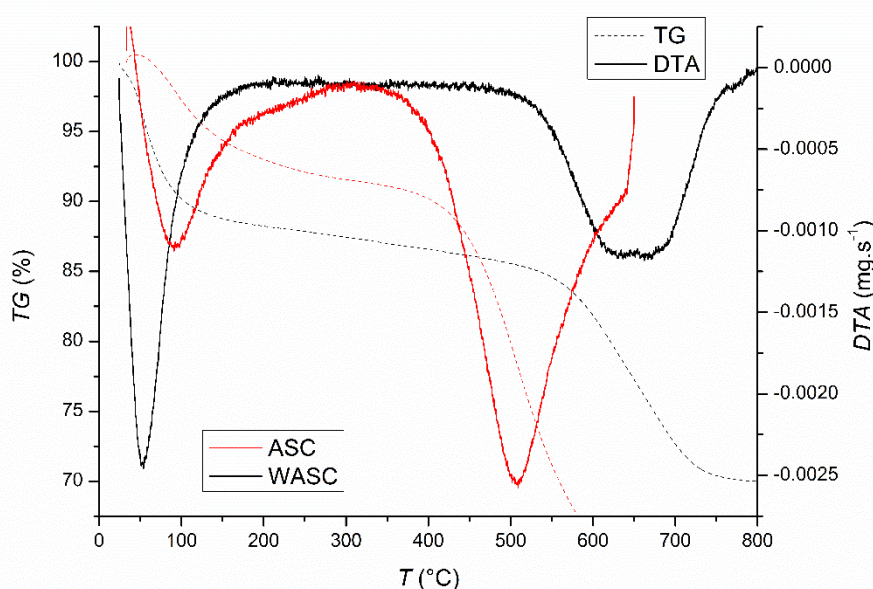


Figure 4. Thermogravimetric profiles of ASC and WASC

In the thermogravimetric analysis of ASC, it was possible to observe a mass loss in the range between 50-367°C, and it is related to loss of moisture and crystallization water in the inorganic precursors, which agrees to the peak at 85°C in *DTA* [35,42,43]. In the range between 368-650°C, the loss mass in ASC was attributed to deterioration of the carbonaceous matrix, the highest peak occurred at 509°C [43].

In the profile of WASC, the range between 24-540°C was a decomposition related to the loss of adsorbed and interstitial water molecules from acid leaching, which agrees to the peak at 54°C in *DTA* [35,43,50]. The range between 541-800°C demonstrated a 15.66% mass loss, and the highest peaks were attributed to the decomposition of the carbonaceous skeleton [35,50].

The high weight loss of WASC (54°C) in relation to ASC is related to the acidic treatment [41]. The difference in the carbonaceous degradation can be linked to the improvement of the physical characteristics of WASC (Table 3). The weight loss of the WASC at 650°C was 22.78%, and the ASC was 37.35%, this higher deterioration in ASC is associated with inorganic components according to XRD data and shows the difference between samples.

3.2 Adsorption Process

Due to the results of S_{BET} and P_V and also the preliminary tests performed, it was decided to proceed with the adsorption analysis only with the WASC sample.

The experimental design shown in Table 1 summarizes the adsorbent dosage (A_d), time of contact (t), and pH applied in the adsorption process. The conditions and results are shown in Table 4.

	A_d g L ⁻¹	t min	pH -	Q mg g ⁻¹	E %
1	10	20	4	6.76 ± 0.02	96.52 ± 0.28
2	10	20	10	6.72 ± 0.05	95.94 ± 0.80
3	10	40	4	6.48 ± 0.04	92.52 ± 0.54
4	10	40	10	6.46 ± 0.08	92.26 ± 1.26
5	20	20	4	3.39 ± 0.02	96.67 ± 0.53
6	20	20	10	3.34 ± 0.02	95.33 ± 0.48
7	20	40	4	3.48 ± 0.00	99.39 ± 0.00
8	20	40	10	3.49 ± 0.02	98.85 ± 0.40
9(A)	6.59	30	7	9.87 ± 0.14	92.92 ± 1.29
10(A)	23.41	30	7	2.97 ± 0.00	99.30 ± 0.10
11(A)	15	13.20	7	4.38 ± 0.01	93.82 ± 0.39
12(A)	15	46.80	7	4.63 ± 0.01	99.12 ± 0.32
13(A)	15	30	2	5.52 ± 0.46	96.77 ± 0.98
14(A)	15	30	12	4.62 ± 0.00	99.03 ± 0.01
15(C)	15	30	7	4.57 ± 0.01	97.84 ± 0.28
16(C)	15	30	7	4.58 ± 0.03	98.20 ± 0.66
17(C)	15	30	7	4.57 ± 0.01	98.00 ± 0.30
18(C)	15	30	7	4.58 ± 0.00	98.12 ± 0.09
19(C)	15	30	7	4.58 ± 0.01	98.12 ± 0.25

Table 4. Experimental results for adsorption capacity and efficiency of MB removal.

Table 4 shows the values of the standard deviation from the capacity of adsorption and efficiency. The low standard deviation results (0-0.46 mg g⁻¹ and 0.01-1.29%) show the reproducibility and precision of the experiments.

Figure 5 and 6 show the Pareto charts of the estimated effects on the adsorption process of MB for adsorption capacity and efficiency respectively. The statistical analysis of the model was enhanced through a “reverse elimination” process, excluding non-significant dependent terms [51].

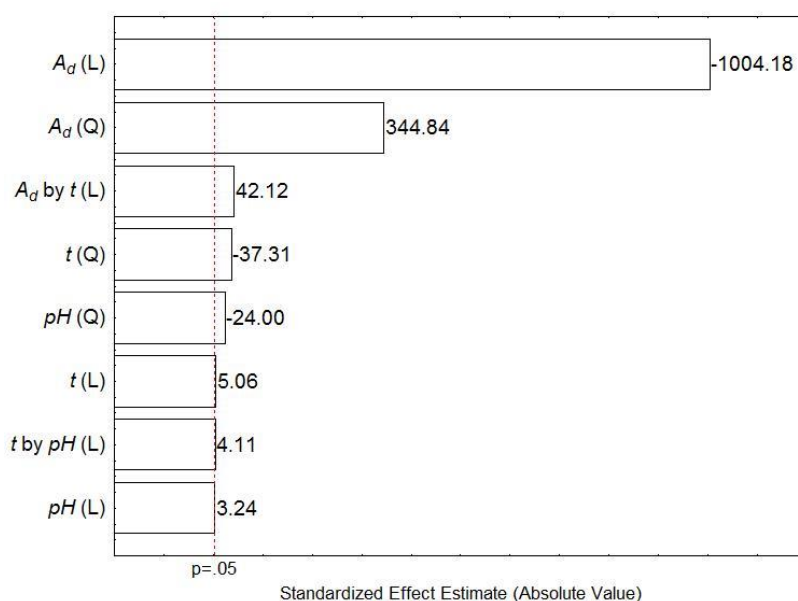


Figure 5. Pareto charts of the estimated effects on capacity of adsorption MB

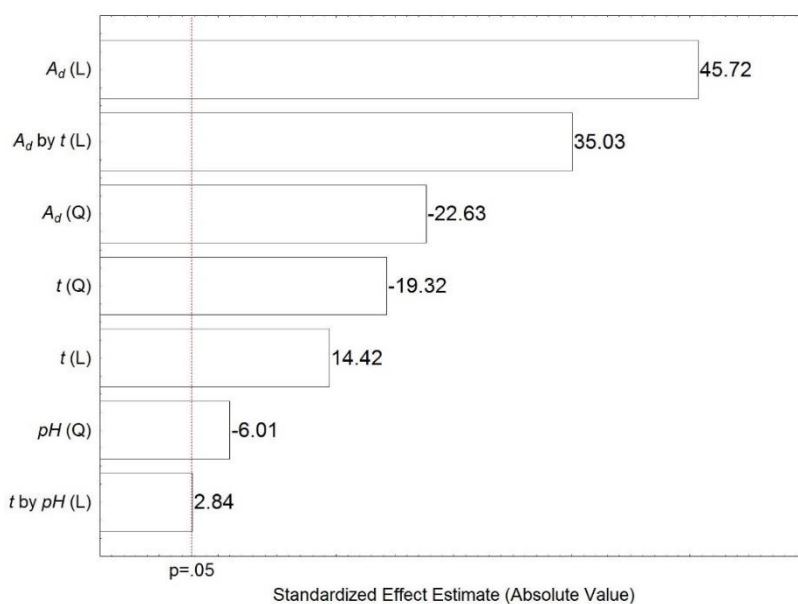


Figure 6. Pareto charts of the estimated effects on efficiency of adsorption MB

Figure 5 indicates that all operating conditions studied showed significant effects on the adsorption capacity, having as an exception the interaction between adsorbent dosage and pH since they are located at the right side of the significance level ($p \leq 0.05$). The most pronounced effect was the adsorbent dosage, which had a negative influence on the adsorption capacity. The highest capacity of adsorption (run 9), showed in Table 4, was obtained for the lowest adsorbent dosage. The positive effect of pH, the time of contact, and the interaction between them was less pronounced; indicating that the adsorption capacity is proportional to the decrease of adsorbent dosage and to the increase of pH and time of contact.

The positive influence of pH on the adsorption capacity can be explained by the fact that MB is a cationic dye [52]. At pH less than 5, there may be a competition between H^+ ions in solutions and these molecules for sites on the adsorbent surface, decreasing the adsorption at this pH.

In terms of efficiency (figure 6), similarly to the mentioned in the capacity of adsorption, the more pronounced effect was the adsorbent dosage, but in the efficiency the effect it was positive. The time of contact effect was significant and have a positive effect. The effect of pH and the interaction between adsorbent dosage and pH was not significant ($p \leq 0.05$) in E , which may be explained by the high-efficiency values for all pH ranges.

The behavior of Ad being antagonistic between the variables adsorption capacity and efficiency can be explained since the concentrations of dyes are fixed. The increase in adsorbent causes the efficiency of the adsorption to increase; however, due to the high-efficiency values (Table 4), when increasing the dosage adsorbent, it also increases free sites, declining the adsorption capacity.

The analysis of variance (ANOVA) of the predictive models is presented for the capacity of adsorption and efficiency in Table 5.

The capacity of adsorption and efficiency was evaluated by the second-order polynomial models using the operating conditions statistically significant. Table 5 shows the F -test (ANOVA), which was applied to confirm the statistical significance of the models. All models tested presented regression significance; it can be verified by the $F_{value} > F_{tabled}$. The determination coefficient for the capacity of adsorption model ($R^2 = 98.27\%$), efficiency ($R^2 = 83.93\%$) were considered satisfactory, considering the

inherent variability of the adsorption process. The models can be used to predict the adsorption capacity and efficiency responses for the conditions analyzed in this study.

	SS	DF	F_{value}	F_{tabled}	R^2	$R^2_{adjusted}$
Q						
Regression	49.0464	8				
Residual	0.8651	10				
Lack of fit	0.8649	6	70.87	4.15	0.9999	0.9827
Pure error	0.0002	4				
Total	49.9115	18				
E						
Regression	85.0576	7				
Residual	16.2911	11				
Lack of fit	16.2121	7	8.20	3.01	0.9992	0.8393
Pure error	0.0790	4				
Total	101.3487	18				

SS= Sum of square; DF= Degree of freedom.

Table 5. ANOVA for capacity of adsorption and efficiency.

The capacity of adsorption and efficiency was evaluated by the second-order polynomial models using the operating conditions statistically significant. Table 5 shows the *F-test* (ANOVA), which was applied to confirm the statistical significance of the models. All models tested presented regression significance; it can be verified by the $F_{value} > F_{tabled}$. The determination coefficient for the capacity of adsorption model ($R^2 = 98.27\%$), efficiency ($R^2 = 83.93\%$) were considered satisfactory, considering the inherent variability of the adsorption process. The models can be used to predict the adsorption capacity and efficiency responses for the conditions analyzed in this study.

The (4) and (5) presents the quadratic equation generated by the model for the dependent variable Q and E.

$$Q = 4.58 - 1.78.A_d + 0.01.t + 0.001.pH + 0.61.A_d^2 - 0.002.t^2 - 0.04.pH^2 + 0.10.A_d.t + 0.01.t.pH + 0.000043 \quad (4)$$

$$E = 98.08 + 1.74.A_d + 0.55.t - 0.86.A_d^2 - 0.73.t^2 - 0.23.pH^2 + 1.74.A_d.t + 0.14.t.pH + 0.0197472 \quad (5)$$

Figure 7 presents the GDM charts of simultaneous optimization of adsorption capacity and efficiency, considering the parameters of adsorbent dosage, time of contact, and pH.

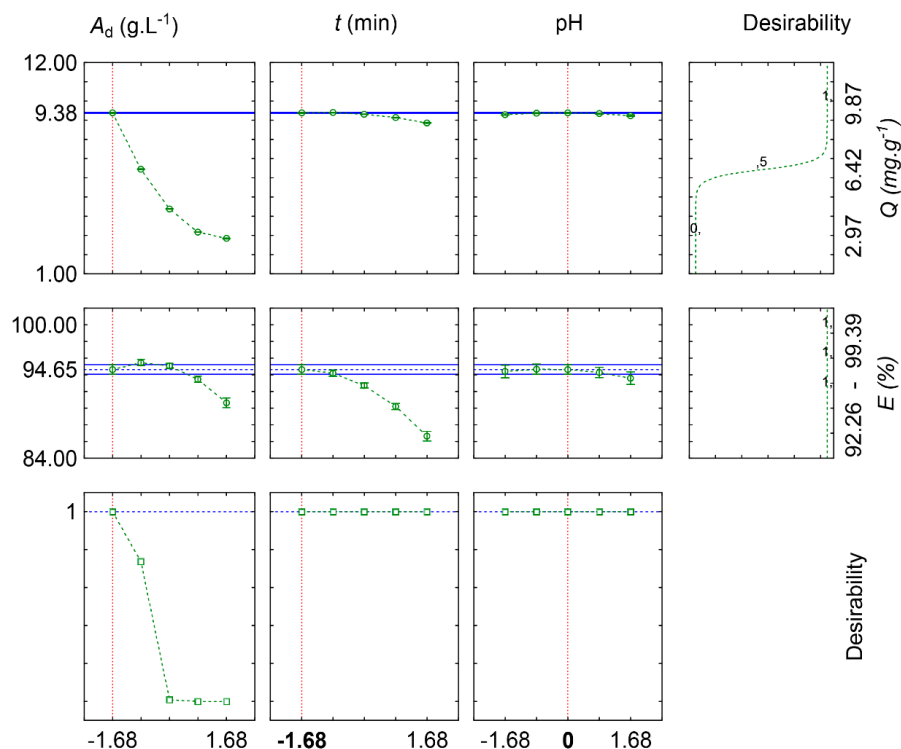


Figure 7. Global desirability for capacity of adsorption and efficiency.

Applying the GDM, it was predicted adsorption capacity of 9.38 mg g^{-1} and efficiency of 94.65% , in optimal conditions, which are in accordance with the results showed in Table 4. In terms of costs of the adsorption process — in the optimization—, the axial negative points to the adsorbent dosage and time of contact indicate favorable conditions. The neutral pH demonstrates it is not necessary to use acid or alkaline solutions to change the pH, decreasing costs with chemical reagents.

The optimum conditions predicted by GDM were validated in a laboratory experiment, and the results are displayed in Table 6.

Predicted parameters			Predicted value		Obtained value	
A_d	t	pH	Q	E	Q	E
g L^{-1}	min	-	mg g^{-1}	%	mg g^{-1}	%
6.59	13.2	7	9.38	94.65	9.29 ± 0.01	95.11 ± 1.47

Table 6. The optimum values predicted and experimental for Q and E .

The results obtained are in accordance with the values predicted in the GDM, for adsorption capacity and efficiency. In the adsorption capacity, the deviation was 0.01 mg g^{-1} , which demonstrates the reproducibility of the process, with low standard deviation. The consistency between the predicted and the obtained values demonstrates the efficiency of GDM in optimizing the adsorption capacity and efficiency simultaneously.

Conclusions

The pyrolysis process was efficient for the production of activated carbon from WTS. WASC presented a great BET surface area of $582.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and P_v of $0.439 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, presenting effectiveness on the removal of MB dye. The adsorbent has mesoporous pore size distribution is similar to other successful researches of the same methodology - it makes WTS a very good option as a sustainable precursor for the production of adsorbents. The CCRD was predictive of the adsorption process of MB dye and the effects. The optimization by GDM was a powerful tool to assess the best conditions (adsorbent dosage, time of contact, and pH) in the process of adsorption of MB, presenting the adsorption capacity of 9.38 mg g^{-1} and efficiency of 94.65%.

Based on the excellent results obtained in this study, it is possible to move deeper into the analysis of isotherm, kinetics, and thermodynamics to better understand the process of adsorption of MB cationic dye by WASC.

References

- [1] UNESCO World Water Assessment Programme 2019 The united nations world water development report 2019: Leaving no one behind (Paris: UNESCO)
- [2] Department of economic and social affairs population dynamics. Available: <https://population.un.org/wpp/DataQuery/> (accessed on 7 May 2020)
- [3] Burek P, Satoh Y, Fischer G, Kahil M T, Scherzer A, Tramberend S, Nava L F, Wada Y, Eisner S, Flörke M, Hanasaki N, Magnuszewski P, Cosgrove B and Wiberg D 2016 Water Futures and Solution: Fast Track Initiative Final Report (Laxemburg: IIASA)
- [4] Ahmad T, Ahmad K and Alam M 2016 *J. Clean. Prod.* **124** 1
- [5] Gomes S D C, Zhou J L, Li W and Long G 2019 *Resour. Conserv. Recycl.* **145** 148

- [6] Ahmad T, Ahmad K, Ahad A and Alam M 2016 *J. Environ. Manage.* **182** 606
- [7] Dassanayake K B, Jayasinghe G Y, Surapaneni A and Hetherington C 2015 *Waste Manag.* **38** 321
- [8] Hidalgo A M, Murcia M D, Gómez M, Gómez E, García-Izquierdo C and Solano C 2017 *J. Environ. Eng. (United States)* **143** 1
- [9] Gastaldini A L G, Hengen M F, Gastaldini M C C, Do Amaral F D, Antolini M B and Coletto T 2015 *Constr. Build. Mater.* **94** 513
- [10] Monteiro S N, Alexandre J, Margem J I, Sánchez R and Vieira C M F 2008 *Constr. Build. Mater.* **22** 1281
- [11] Godoy L G G de, Rohden A B, Garcez M R, Costa E B da, Da Dalt S and Andrade J J de O 2019 *Constr. Build. Mater.* **223** 939
- [12] Martínez-García C, Eliche-Quesada D, Pérez-Villarejo L, Iglesias-Godino F J and Corpas-Iglesias F A 2012 *J. Environ. Manage.* **95** S343
- [13] Ooi T Y, Yong E L, Din M F M, Rezania S, Aminudin E, Chelliapan S, Abdul Rahman A and Park J 2018 *J. Environ. Manage.* **228** 13
- [14] Devi P and Saroha A K 2017 *Sci. Total Environ.* **578** 16
- [15] Siswoyo E, Qoniah I, Lestari P, Fajri J A, Sani R A, Sari D G and Boving T 2019 *Environ. Technol. Innov.* **14** 100312
- [16] Zhang W, Mao S, Chen H, Huang L and Qiu R 2013 *Bioresour. Technol.* **147** 545
- [17] Shalaby N H, Ewais E M M, Elsaadany R M and Ahmed A 2017 *Egypt. J. Pet.* **26** 661
- [18] Wang X, Zhu N and Yin B 2008 *J. Hazard. Mater.* **153** 22
- [19] Souza P R, Dotto G L and Salau N P G 2019 *J. Environ. Chem. Eng.* **7** 102891
- [20] Asuha S, Fei F, Wurendaodi W, Zhao S, Wu H and Zhuang X 2019 *Powder Technol.* **261** 118214
- [21] Moradi S E 2014 *J. Ind. Eng. Chem.* **20** 208
- [22] Aichour A and Zaghouane-Boudiaf H 2019 *Int. J. Biol. Macromol.* **154** 1227
- [23] Gürses A, Hassani A, Kıranşan M, Açışlı Ö and Karaca S 2014 *J. Water Process Eng.* **2** 10
- [24] Varghese S P, Babu A T, Babu B and Antony R 2017 *J. Water Process Eng.* **19** 1
- [25] Momina, Mohammad S and Suzylawati I 2020 *J. Water Process Eng.* **34** 101155

- [26] Wawrzekiewicz M, Wiśniewska M, Wołowicz A, Gun'ko V M and Zarko V I 2017 *Microporous Mesoporous Mater.* **250** 128
- [27] Hasanzadeh V, Rahmanian O and Heidari M 2020 *Microchem. J.* **152** 104261
- [28] Gonçalves J O, da Silva K A, Rios E C, Crispim M M, Dotto G L and Almeida Pinto L A 2019 *Chem. Eng. Technol.* **42** 454
- [29] Yang F, Zhang Q, Jian H, Wang C, Xing B, Sun H and Hao Y 2020 *J. Hazard. Mater.* **396** 122598
- [30] Yoldi M, Fuentes-Ordoñez E G, Korili S A and Gil A 2019 *Microporous Mesoporous Mater.* **287** 183
- [31] Li X, Wang Z, Ning J, Gao M, Jiang W, Zhou Z and Li G 2018 *J. Environ. Manage.* **217** 305
- [32] Al-Zahrani A A, Al-Shahiani S S and Al-Tawil Y A 2001 *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* **13** 193
- [33] Association of Official Analytical Chemists 1995 Official methods of analysis of AOAC International (Madison: The association)
- [34] Streit A F M, Côrtes L N, Druzian S P, Godinho M, Collazzo G C, Perondi D and Dotto G L 2019 *Sci. Total Environ.* **660** 277
- [35] Puchana-Rosero M J, Adebayo M A, Lima E C, Machado F M, Thue P S, Vaggetti J C P, Umpierrez C S and Gutterres M 2016 *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **504** 105
- [36] Archin S, Sharifi S H and Asadpour G 2019 *J. Clean. Prod.* **239** 118136
- [37] Zaini M A A, Zakaria M, Mohd.-Setapar S H and Che-Yunus M A 2013 *J. Environ. Chem. Eng.* **1** 1091
- [38] Rozada F, Otero M, García A I and Morán A 2007 *Dye. Pigment.* **72** 47
- [39] Dassanayake K B, Jayasinghe G Y, Surapaneni A and Hetherington C 2015 *Waste Manag.* **38** 321
- [40] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, Olivier J P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J and Sing K S W 2015 *Pure Appl. Chem.* **87** 1051
- [41] Macedo J de S, da Costa Júnior N B, Almeida L E, Vieira E F da S, Cestari A R, Gimenez I de F, Villarreal Carreño N L and Barreto L S 2006 *J. Colloid Interface Sci.* **298** 515

- [42] Santos D C dos, Adebayo M A, de Fátima Pinheiro Pereira S, Prola L D T, Cataluña R, Lima E C, Saucier C, Gally C R and Machado F M 2014 *Korean J. Chem. Eng.* **31** 1470
- [43] Saucier C, Adebayo M A, Lima E C, Cataluña R, Thue P S, Prola L D T, Puchana-Rosero M J, Machado F M, Pavan F A and Dotto G L 2015 *J. Hazard. Mater.* **289** 18
- [44] Ribas M C, Adebayo M A, Prola L D T, Lima E C, Cataluña R, Feris L A, Puchana-Rosero M J, Machado F M, Pavan F A and Calvete T 2014 *Chem. Eng. J.* **248** 315
- [45] Calvete T, Lima E C, Cardoso N F, Vaghetti J C P, Dias S L P and Pavan F A 2010 *J. Environ. Manage.* **91** 1695
- [46] Calvete T, Lima E C, Cardoso N F, Dias S L P and Ribeiro E S 2010 *Clean - Soil, Air, Water* **38** 521
- [47] Silva L G, Ruggiero R, Gontijo P de M, Pinto R B, Royer B, Lima E C, Fernandes T H M and Calvete T 2011 *Chem. Eng. J.* **168** 620
- [48] Bishnoi A, Kumar and Joshi N 2017 in Thomas S, Thomas R, Zachariah A K and Mishra R K (eds) *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization* (Kerala: Elsevier) p 313
- [49] Prola L D T, Acayanka E, Lima E C, Umpierres C S, Vaghetti J C P, Santos W O, Laminsi S and Djifon P T 2013 *Ind. Crops Prod.* **46** 328
- [50] Ramalingam B, Khan M M R, Mondal B, Mandal A B and Sujoy K *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015 **3** 2291
- [51] Rosa G S, Vanga S K, Garipey Y and Raghavan V 2019 *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **58** 102234
- [52] Hu L, Guang C, Liu Y, Su Z, Gong S, Yao Y and Wang Y 2020 *Chemosphere* **246** 125757

4.2 Artigo 2

High-performance removal of anti-inflammatory using activated carbon from water treatment plant sludge: fixed-bed and batch studies

Alaor Valério Filho^a, Luana Vaz Tholozan^b, Aline Lemos Arim^b, André Ricardo Felkl de Almeida^{a,b}, Gabriela Silveira da Rosa^{a,b}.

^a Graduate Program in Science and Engineering of Materials, Federal University of Pampa, 1650 Maria Anunciação Gomes Godoy Avenue, Bagé, Rio Grande do Sul 96413-172, Brazil.

^b Chemical Engineering, Federal University of Pampa, 1650 Maria Anunciação Gomes Godoy Avenue, Bagé, Rio Grande do Sul 96413-172, Brazil

Abstract

Activated carbon from water treatment sludge (WASC) was employed as adsorbent material to remove the anti-inflammatory Nimesulide (NM) from aqueous solutions. NM adsorption was performed in batch and fixed-bed systems, evaluating pH, adsorbent dosage, adsorption kinetics, equilibrium isotherm, continuous adsorption, and simulated effluents. The kinetic data were best fitted to the Elovich model and Intraparticle diffusion reaching the equilibrium at 120 min. Langmuir model presented a better description of the equilibrium data with the maximum adsorption capacity (q_{max}) of 274.99 mg g⁻¹ from NM adsorption by WASC. The adsorbent was tested in two simulated hospital effluents and proved to be an excellent adsorbent for removing NM from an aqueous solution with the presence of salts, sugars, and other inorganics. Finally, WASC was applied in fixed-bed NM adsorption obtaining the adsorption capacity of 217.28 mg g⁻¹.

Keywords: nimesulide; adsorption; hospital effluent; adsorbent

1 Introduction

The increase of pollutants in the effluents has been considered a major problem for the environment and, consequently, for human life. This situation leads to the reduction of drinking water available [1], which is related to global climate change, population growth, industrial and agricultural activity, allied to the improper disposal of contaminants, such as pharmaceuticals in water bodies [2].

Recent researches have indicated the presence of pharmaceutical compounds in effluents and even drinking water, which classify them as emerging contaminants [3]. The main origin of contamination of the environment by pharmaceuticals is through domestic and hospital sewages [4], since 30-90% of the ingested is eliminated in urine and feces [5]. As a consequence of this contamination, the growth of resistant bacteria is causing the inefficiency of usual drugs in the treatment of several diseases [6,7].

Regarding emerging pharmaceutical contaminants, the anti-inflammatory NM (nimesulide or 4-nitro-2-phenoxyphenyl) has stood out, due to its wide application in the treatment of pain and inflammations in medicine [8], which is a result of its great efficacy compared to similar drugs such as ibuprofen, diclofenac, and piroxicam [9]. The presence of NM in high concentrations was reported by a study carried out in a sewage treatment plant in Greece [10]. Seeking a solution to this problem, studies have investigated the removal of NM from effluents [11–14].

The adsorption process has been widely applied in the removal of emerging contaminants from effluents due to its several advantages [15], such as efficiency, flexibility, low cost, simplicity in application, and low energy consumption [16,17]. Regarding the adsorption of NM in aqueous solutions, it is worth mentioning Reis et al. [13], Jauris et al. [14], Saucier et al. [18], Pauletto et al. [19] that used adsorbent materials from sewage sludge, graphene, cocoa shell, and commercial activated carbon, respectively.

The development of alternative adsorbents has been considered a great option for the high cost of conventional adsorbents [20–23]. In this sense, water treatment plant sludge (WTS) has been an excellent raw material [24,25], as the reuse of this residue is a solution for problems related to the high cost of WTS transport, which causes it to be discarded, frequently, in nearby water bodies [26,27]. Moreover, the WTS has important characteristics such as alumina and silica in its composition that can assist in the formation of functional surface groups that have a good interaction with various contaminants present in effluents [28].

Thus, the objective of this work was to apply activated carbon from water treatment plant sludge in the adsorption of anti-inflammatory NM. The batch analysis was done by evaluating initial pH, adsorbent dosage, adsorption kinetics, and isotherm. The study also emphasized the treatment of simulated hospital wastewater and the fixed-bed adsorption of NM by WASC, as a proposal for industrial application.

2 Materials and Methods

2.1 Materials and solutions

NM, with purity $\geq 98\%$, and all other reagents (analytical grade) were purchased from Sigma-Aldrich, Brazil. NM was used in this study without further purification. To improve the NM solubilization, the solution was prepared with a solution of ethanol (20% v/v).

2.2 Production and characterization of activated carbon

WTS was collected at the water treatment plant in the city of Bagé, Brazil (31°18'22.5"S 54°07'20.0"W). The sample was activated with $ZnCl_2$ and $CaOH_2$ and then pyrolysis was performed at 550°C for 30 min. Then acid leaching with HCl was applied to remove remaining inorganics. The activated carbon produced was named washed activated sludge carbon (WASC) and was characterized using BET, FTIR, DRX, and TGA techniques, the details can be found in a previous paper [29].

The reactive groups present on the surface of WASC before and after the NM adsorption were obtained by the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Shimadzu IR Prestige-21, Japan) technique. The spectrum was performed in the range of 500-4500 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} .

2.3 Batch studies

NM solution of 25 mL (15-800 $mg L^{-1}$) was added in contact with WASC (0.4-1.6 $g L^{-1}$). The pH value was investigated in the range of 8 to 11 (adjusted with NaOH). A shaker (NOVA ÉTICA, 109-1, Brazil) was used to agitate the mixtures, between 5 and 240 min, at 150 rpm. The samples were centrifuged (QUÍMIS, Q222TM216, Brazil) to separate the activated carbon from the NM solution. The concentration of NM was evaluated using standard known concentrations, at the maximum wavelength of 392 nm, in a UV-VIS spectrophotometer (Kazuaki, II-226, China). Equations 1 and 2 were used to determine the adsorption capacity, (q_e , $mg g^{-1}$) and removal efficiency (E , %), respectively.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (2)$$

where C_i is the initial NM concentration (mg L^{-1}); C_e , equilibrium NM concentration (mg L^{-1}); M , the mass of WASC (g); and V , the volume of solution (L).

2.4 Statistical analysis

2^2 Factorial Design (FD) was applied at a 95% confidence level to understand which factor (adsorbent dosage (A_d (g L^{-1})) and initial pH) would have a major impact on adsorption processes and how these parameters would interact between them. This method was also used to develop a mathematical model to describe the adsorption process. Table 1 shows the independent variables and respective levels used in the experimental design.

Table 1. Independent variables and levels of experimental design.

Factors	Levels		
	-1	0	1
A_d (g L^{-1})	0.4	1.0	1.6
pH	8	9.5	11

The FD was carried out with independent variables at 3 levels and it was arbitrated 3 repetitions of the central point to provide an estimate of pure error.

2.5 Kinetic and isotherm studies

Four kinetic models were tested to describe experimental data: the pseudo-first order, pseudo-second order, intraparticle diffusion, and Elovich kinetic models were adjusted to experimental data. These models are represented by Equations 3-6, respectively.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2(k_2 t)}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (4)$$

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (5)$$

$$q_e = \frac{1}{\alpha} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (6)$$

where t is the time of contact (min); q_t is the amount of NM adsorbed at time t (mg g^{-1}); k_1 is the pseudo-first order rate constant (min^{-1}); k_2 is the pseudo-second order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); k_{id} is the rate constant for intraparticle diffusion ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);

C is related to diffusion resistance (mg g^{-1}); α is the initial rate of Elovich model ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); and β is the Elovich model constants (mg g^{-1}).

Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to analyze the equilibrium experimental data. These models are represented in Equations 7 and 8, respectively.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (8)$$

where q_{max} is the maximum adsorption capacity of the adsorbent (mg g^{-1}), k_L is the Langmuir equilibrium constant (L mg^{-1}); k_F is the Freundlich equilibrium constant ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} / \text{g}$) and $1/n_F$ is the Freundlich exponent.

All model parameters were defined by nonlinear regression, using the quasi-Newton method. The adequacy of the models was analyzed by variance analysis (ANOVA) checked by $F_{\text{value}} > F_{\text{tabled}}$, where F_{value} is the regression coefficient. Furthermore, the models were checked by using the Chi-square (X^2) and average relative error (ARE) according to Equations 9 and 10, respectively.

$$ARE = \frac{100}{nn} \sum \frac{q_{exp} - q_{pred}}{q_{exp}} \quad (9)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (10)$$

where q_{exp} are the experimental values; q_{pred} is the value of the model, nn is the experiment number observed, and NN is the number of the parameters in the model.

2.6 Simulated hospital wastewater

In this study, two simulated hospital effluents were produced to evaluate NM adsorption by WASC in the middle of sugars, high salt, urea, and other inorganics commonly found in hospital waste effluents [18]. **Supplementary Table 1** shows the composition of the simulated effluents.

Supplementary Table 1. Chemical composition of simulated hospital effluents.

	Concentration (mg L ⁻¹)	
	Effluent A	Effluent B
Pharmaceuticals		
Nimesulide	20	40
Ibuprofen	10	20
Sugars		
Sodium saccharin	20	40
Glucose	20	40
Other organic compounds		
Urea	20	40
Inorganic compounds		
Potassium Nitrate	10	20
Ammonium chloride	10	20
Ammonium phosphate	20	40
Magnesium carbonate	20	40
Sodium Carbonate	20	40
Sodium acetate	20	40
Sodium sulfate	20	40

2.7 Continuous adsorption studies

The fixed-bed tests were performed on glass columns using 1 g of WASC. Two columns were used, the internal diameter of column 1 is 5 mm and the bed height 50.4 mm, column 2 has an internal diameter of 9 mm and 28 mm of bed height. The NM solution (200 mg L⁻¹) was used to feed the bed with a flow rate of 10 mL min⁻¹. Thomas and Yoon-Nelson models were fitted to the experimental fixed-bed data for an estimate of the kinetic parameters, they are represented in Equations 11 and 12, respectively.

$$C_t = \frac{C_e}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} q_{th} m}{Q} - k_{th} C_e t\right)} \quad (11)$$

$$C_t = \frac{C_e}{1 + \exp(k_{yn} (\tau_h - t))} \quad (12)$$

where k_{th} is the Thomas rate constant (mL mg⁻¹ min⁻¹); q_{max} is the maximum adsorption capacity of Thomas model (mg g⁻¹); Q is the flow rate (mL min⁻¹); k_{yn} is the Yoon-Nelson rate constant (min⁻¹); and τ_h is the time required for 50% solute breakthrough (min).

3 Results and Discussion

Table 2 presents the experimental design of the interaction between adsorbent dosage (A_d) and pH, and the results of adsorption capacity and efficiency of removal of NM by WASC.

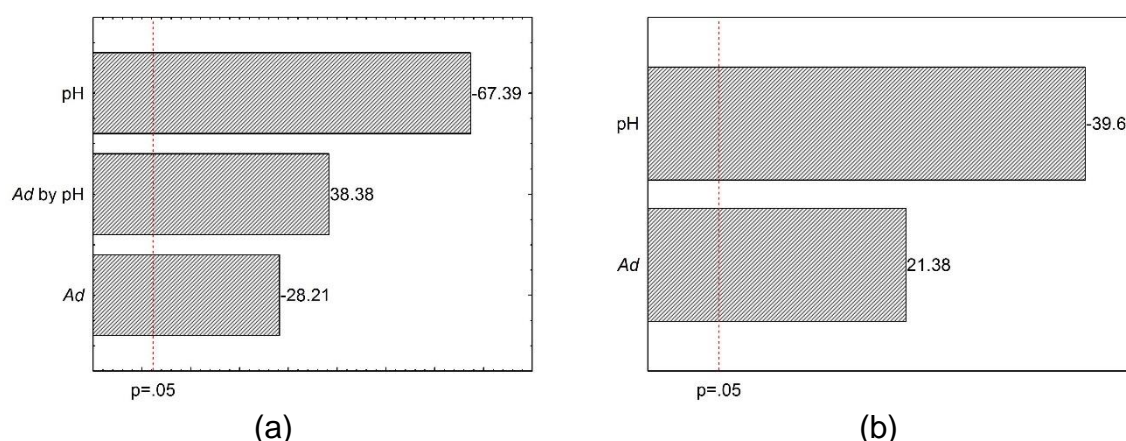
Table 2. Experimental results for capacity and efficiency of NM adsorption. Conditions: C_i , 30 mg L⁻¹; contact time, 60 min; temperature, 25°C.

RUN	A_d (g L ⁻¹)	pH	q_e (mg g ⁻¹)	E (%)
1	-1	-1	45.06 ± 0.08	59.77 ± 0.40
2	1	-1	17.83 ± 0.17	95.31 ± 1.33
3	-1	1	1.81 ± 0.03	2.46 ± 0.10
4	1	1	5.97 ± 0.32	31.93 ± 1.48
5 (C)	0	0	23.69 ± 0.41	79.43 ± 1.24
6 (C)	0	0	24.65 ± 0.56	82.68 ± 2.04
7 (C)	0	0	24.18 ± 0.91	82.68 ± 1.96

The low standard deviation results (0.03-0.91 mg g⁻¹ and 0.10-1.96%) indicate the reproducibility of the experiments. The highest value of q_e was 45.06 mg g⁻¹ (run 1), which corresponds to an efficiency of 59.77%, and the highest value for E was 95.31%, which corresponds to an adsorption capacity of 17.83 mg g⁻¹.

Figure 1 presents the estimated effects in the adsorption process of NM by WASC for adsorption capacity and efficiency. The reverse elimination process was applied in the statistical analysis of the model, excluding non-significant dependent terms [30].

Figure 1. Pareto charts of the estimated effects on adsorption capacity (a) and efficiency (b)



Analyzing the results plotted in pareto charts it can be inferred that the pH is the most significant effect on the adsorption capacity and efficiency of NM. Figure 1(a) indicates that all parameters were significant for adsorption capacity ($p>0.05$). The pH was the parameter with the most pronounced negative effect. There is a linear dependence between the pH and the adsorbent performance, this is, the adsorption

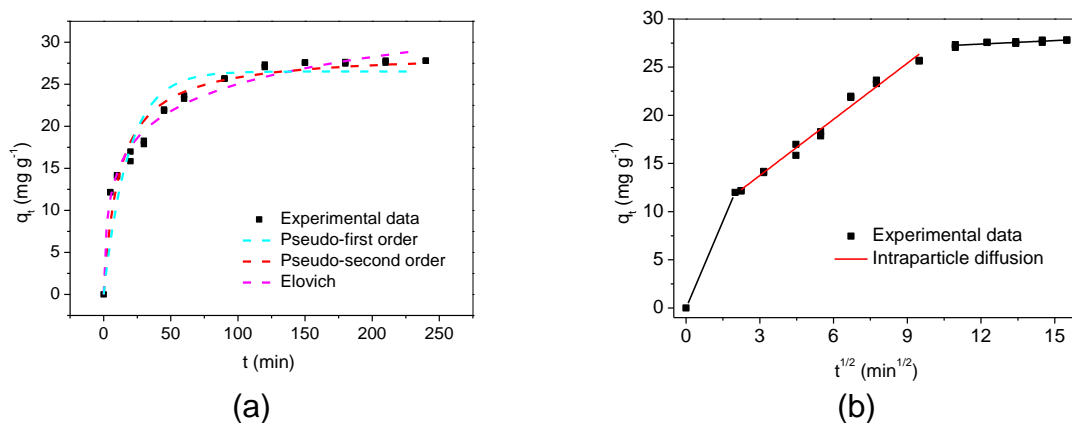
capacity decreases with the increase of pH. The interaction between A_d and pH had a positive effect and A_d had a negative effect.

From the adsorption efficiency presenting in Figure 1(b), the more pronounced effect was the pH with the negative effect. The A_d parameters had a positive effect and the interaction between A_d and pH was not significant ($p \leq 0.05$). The A_d antagonist behavior from adsorption capacity and efficiency can be explained by the high values of A_d , which promotes an increase in adsorption efficiency. Although it increases the presence of free sites in WASC and, consequently, leads to the decreasing of adsorption capacity. Due to this, the central point 1 g L^{-1} for A_d was chosen to continue the batch tests.

The pH of the solution is an important factor to be observed during pharmaceutical adsorption because affects the surface charge of the adsorbent [31]. Studies have already reported that in solutions at pH lower than 7 the NM precipitates [14,18]. Figure 1(a-b) and Table 2 indicates that the best pH condition for a higher q_e was at initial pH 8. The higher the pH, the lower the concentration of H^+ ions. This indicates that the WASC surface must be negative and that interaction between WASC-NM does not occur electrostatically [18]. The interaction probably occurs through H bonding and van der Waals forces [14,18].

The kinetic behavior of NM adsorption by WASC and the adjustments of the pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, and intraparticle diffusion mathematical models are presented in Figure 2.

Figure 2. Kinetic curves and mathematical model adjustments of pseudo-first order, pseudo-second order, and Elovich models (a) and intraparticle diffusion (b). Conditions: C_i , 30 mg L^{-1} ; pH, 8; A_d , 1 g L^{-1} ; temperature, 25°C .



It can be observed in Figure 2(a) that the sorption rate is higher at the beginning of the process because of the greater number of active sites on the surface of the adsorbent [32]. The experimental data show that most NM was removed around 90 minutes and no significant changes in terms of removal were observed after 120 min.

Figure 2(b) presenting the limiting rate step for the adsorption process of NM onto WASC, using the intraparticle diffusion model. Three steps can be identified in the kinetic plots. The first step is related to the surface diffusion, with the mass transfer of the NM to the external surface of the WASC particles [33]. The second step is related to the intraparticle diffusion and the third step indicates the equilibrium phase due to the NM occupation of all the active sites of WASC [31].

The kinetic parameter values obtained from the fitting of the kinetic models to experimental data are presented in Supplementary Table 2.

Supplementary Table 2. Kinetic parameters of NM anti-inflammatory adsorption in WASC.

Models	Pseudo-first order	Pseudo-second order	Elovich	Intraparticle diffusion
Parameters	$q_e = 26.52$ $k_1 = 0.05$	$q_e = 28.86$ $k_2 = 0.003$	$\alpha = 0.21$ $\beta = 9.89$	$k_{int} = 1.94$ $C = 7.93$
R^2	0.9162	0.9676	0.9866	0.9845
X^2	5.92	2.17	0.93	0.39
ARE (%)	10.49	6.07	3.81	2.40
F_{value}	262.64	717.35	1773.06	761.63
F_{tabled}	4.25	4.25	4.25	4.74

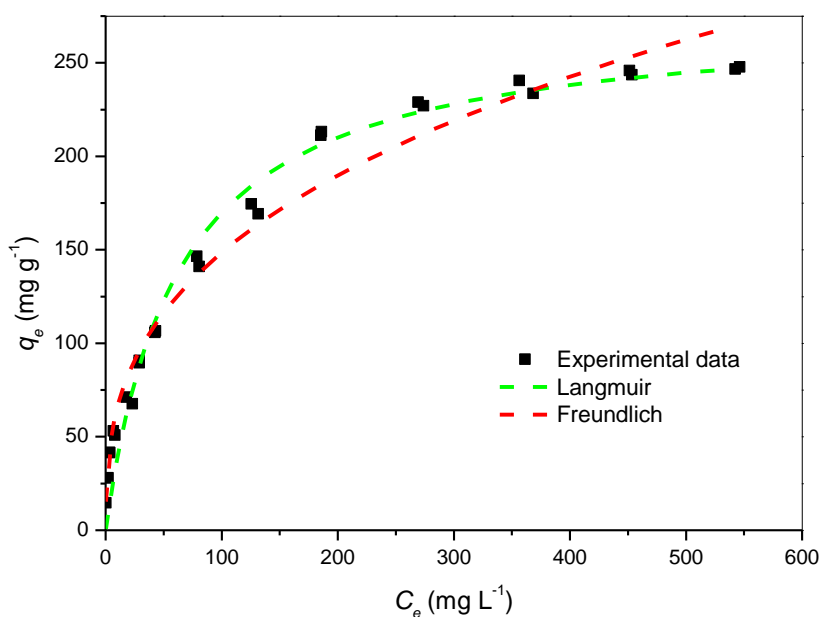
All models were checked by the statistical significance through the regression F test and the values obtained indicated which models presented a good fit. The Elovich and Intraparticle diffusion models describe better the adsorption kinetic as indicated by the highest coefficient of determination, R^2 , even though the Intraparticle diffusion model shows the lowest values for X^2 and ARE. The parameters values of intraparticle diffusion obtained from NM adsorption onto WASC were $k_{int} = 1.94 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ and $C = 7.93 \text{ mg g}^{-1}$ which represents intraparticle rate constants and boundary layer thickness, respectively [31,34]. The C values different from zero indicate that more mechanisms were involved in NM adsorption [31].

The good fit for the Elovich model can indicate the presence of chemisorption in NM removal, not a first-order reaction [30], such behavior is confirmed to the high adjustment for the pseudo-second order model. This means that the NM molecule was

dissociated into independent fragments creating radicals and atoms attached to the adsorbent [16]. The parameters α ($0.2142 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) and β (9.89 mg g^{-1}) of this model represent the initial rate of chemisorption and the number of sites available for NM adsorption, respectively. The Pseudo-first order model has also presented a good fit, which indicates that van der Waals forces and H bonding can occur in the NM adsorption [14,18].

The equilibrium experimental data of NM adsorption onto WASC and the adjustment of the isotherm models are presented in Figure 3 and their parameters in Supplementary Table 3.

Figure 3. Isotherm curve from adsorption of NM on WASC. Conditions: C_i , 15-800 mg L^{-1} ; pH, 8; A_d , 1 g L^{-1} ; contact time, 180 min; temperature, 25°C.



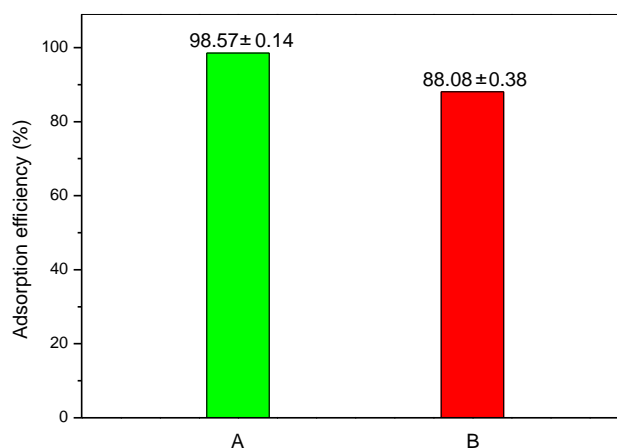
Supplementary Table 3. Isotherm parameters of NM anti-inflammatory adsorption in WASC

Models	Langmuir	Freundlich
	$q_{max} = 274.99$	$K_F = 29.13$
	$K_L = 0.0161$	$n_F = 2.8271$
Parameters		
R^2	0.9770	0.9268
X^2	36.16	181.45
ARE (%)	9.241	15.900
F_{value}	1074.37	1003.25
F_{tabled}	4.22	4.22

The isotherm curves (Figure 3) indicate a favorable adsorption process from NM adsorption onto WASC, it occurs when the increase of the adsorption capacity and the increase of adsorbate concentration are proportional [35]. The good results for NM adsorption can be related to the WASC surface area of $582.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Also, the predominant mesoporous size distribution (3.02 nm) for WASC [29] and the extreme distances between the atoms of NM molecule of 0.993 nm [18] indicate that WASC is capable to adsorb NM anti-inflammatory.

The Langmuir isotherm is the best model for describing the experimental data, considering the highest values of R^2 and F_{value} and also the lowest values of X^2 and ARE. The maximum sorption capacity of NM onto WASC was 274.99 mg g^{-1} , the value is superior to studies that have already investigated the adsorption of NM. The maximum sorption of NM previously reported in the literature was q_{max} of 14.18 mg g^{-1} , using a silica aerogel [36]; q_{max} of 26.12 mg g^{-1} , using a combination of polysiloxanes and sewage sludge [37]; q_{max} of 66.45 mg g^{-1} , using activated carbon from sewage sludge [13]; q_{max} of 74.81 mg g^{-1} , using activated carbon from cocoa shell [18]; and q_{max} of 82.4 mg g^{-1} , using a graphene material [14]. Due to the excellent values for maximum adsorption capacity, in Figure 4 the adsorption of NM by WASC was analyzed in a competitive environment with other inorganics, sugars, and salts. The chemical composition of simulated hospital effluents is showing in Supplementary Table 1.

Figure 4. Adsorption efficiency of NM in hospital effluents treatment with WASC. Conditions: pH, 8; A_d , 1 g L^{-1} ; contact time, 180 min; temperature, 25°C .



The application of the adsorbent material in simulated effluent provides important information regarding the efficiency of this adsorbent in competitive effluents [38]. The WASC impressively adsorbed 98.57 % and 88.08 % of NM in the hospital effluent A and B, respectively. Using activated carbon from cocoa shell, Saucier [18] reported efficiency of 95.58 % in the removal of NM from simulated hospital effluent using an adsorbent dosage of 2.5 g L^{-1} . This result indicates that WASC was a great and sustainable option for the utilization of WTS as an adsorbent for NM removal from hospital wastewater.

Figure 5 shows the continuous adsorption of NM by WASC. The influence of bed height and length was analyzed in two beds with different diameters and fixed adsorbent mass and flow rate.

Figure 5. Fixed-bed adsorption of NM onto WASC. Conditions: C_i , 200 mg L^{-1} ; pH, 8; WASC mass, 1 g; temperature, room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$); flow rate, 10 ml min^{-1} .

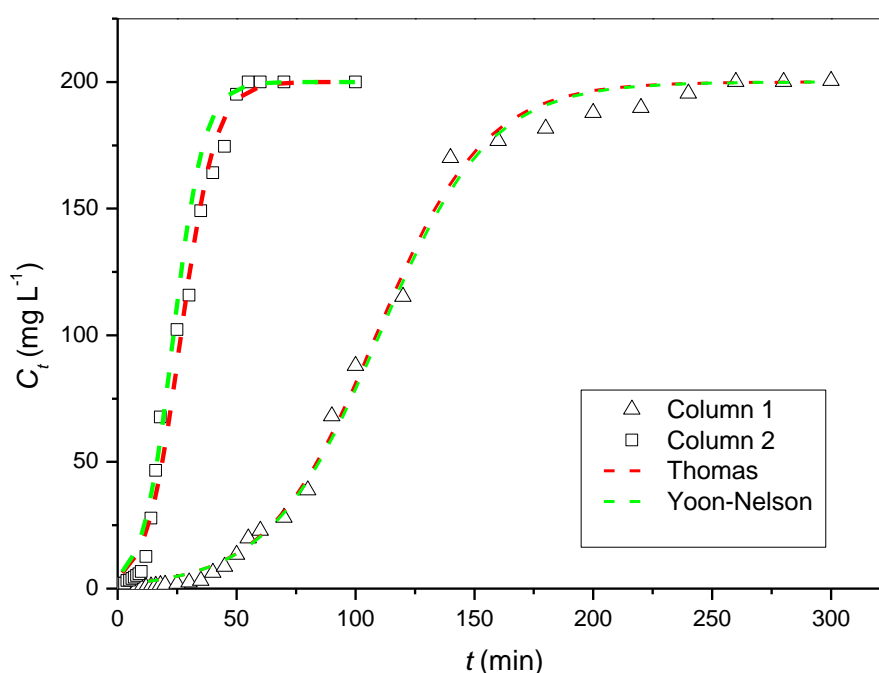


Figure 5 showed that the small internal diameters and, consequently, higher bed height provide better conditions from the NM adsorption by the WASC. This is related to the interaction time between NM-WASC in the column. The 52 mm bed height provides a longer interaction time than the 28 mm height. Such occurrence is in agreement with the kinetic curves presented in Figure 2, where it was observed that

the adsorption of NM does not occur in an instantaneous way, such behavior in fixed-bed confirms that the adsorption of NM is mainly controlled by chemisorption [39]. This means that greater bed heights will allow for better performance because the unused fraction of WASC is reduced. WASC saturation time was longer for column 1 than for column 2, this is also related to the greater use of the adsorbent bed and consequently greater adsorption capacity.

To describe the dynamic behavior of the column, the Thomas and Yoon-Nelson models (Equations 11 and 12) were fitted to the experimental data. Table 3 summarizes the parameters found for each model and the respective error parameters (R^2 , X^2 , and ARE).

Table 3. Model parameters of the fixed-bed NM adsorption onto WASC

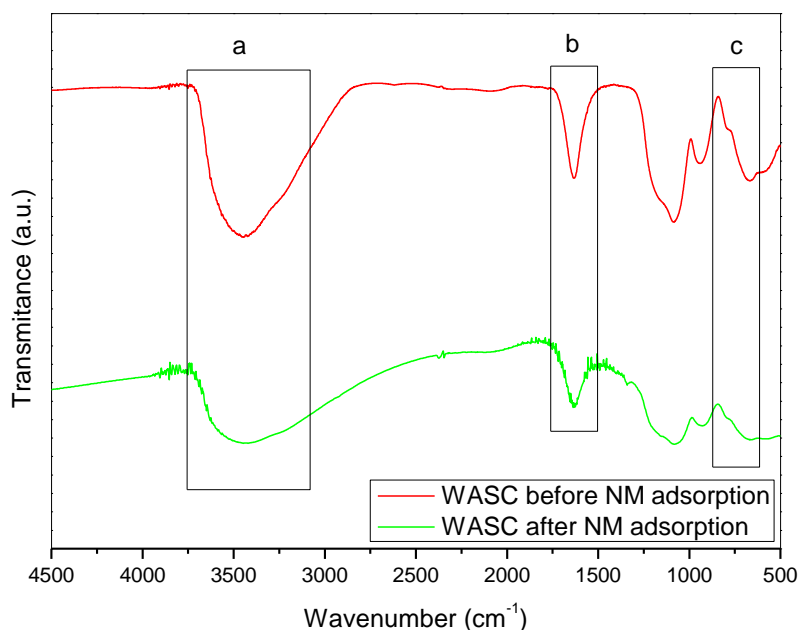
Models	Thomas	Yoon-Nelson	Thomas	Yoon-Nelson
	Column 1		Column 2	
Parameters	$q_{max} = 217.28$	$K_{yn} = 0.04$	$q_{max} = 53.32$	$K_{yn} = 0.16$
	$K_L = 0.22$		$K_{th} = 0.70$	
R^2	0.9965	0.9964	0.9753	0.9765
X^2	23.80	24.03	78.80	163.68
ARE (%)	35.28	63.73	59.77	75.94

Thomas and Yoon-Nelson models showed a good fit for both columns with high values for R^2 . Column 1 presents higher values from R^2 and lower values from X^2 and ARE in comparison with Column 2. The explanation for this is that the adjustments can better predict the fixed bed curve when the adsorbent is saturated by NM molecules [16]. The saturation of 1 g of WASC occurs for column 1 obtaining q_{max} of 217.28 mg g⁻¹.

Figure 6 shows the intensity of the molecular groups present in WASC before and after the NM adsorption.

After the adsorption, WASC demonstrates a decrease in alcoholic and phenolic O-H groups (a) compared to before the NM adsorption, it is represented by the intense band between 3600-3400 cm⁻¹ [40–42]. The band range at 1700-1400 cm⁻¹ indicates the presence of C=O carboxylic acid stretching in WASC (b), the interference can be related to NH bend of NM [18,36]. The 940-665 cm⁻¹ band in WASC before the adsorption, indicates the presence of bending O-H (c) [22]. The decrease in the O-H groups may be related to the disruption of these groups due to the interaction with NM molecules through H bonding [14,18].

Figure 6. FT-IR spectra for WASC before and after the NM adsorption



Based on the results of this work, it is possible to infer that the NM-WASC interaction is mainly controlled by intraparticle diffusion and chemisorption, but also presents attraction forces of H bonding. This great interaction of adsorbent-adsorbate might have positively influenced the high values obtained from q_{max} of isotherm studies and fixed-bed adsorption.

4. Conclusion

The WASC showed excellent results for the removal of NM anti-inflammatory. FD was successful in predicting the optimal pH 8 and A_d values. The equilibration time was reached in 120 min and the models that better described the kinetics data were the Intraparticle diffusion and Elovich model. The maximum amount adsorbed (q_{max}) of NM in batch tests was 274.99 mg g⁻¹ and the isotherm data were better described by the Langmuir model. WASC proved to be efficient in the treatment of hospital wastewater, obtaining an impressive adsorption efficiency of 98.57% in a competitive environment with sugars, salts, and other inorganics. Finally, WASC was used in a fixed-bed for adsorption of NM in a continuous system, obtaining q_{max} values of 217.28 mg g⁻¹, saturating in 250 min at a flow rate of 10 mL min⁻¹. The results obtained in this work prove that WASC is an extremely promising adsorbent in the treatment of real pharmaceutical effluents.

Acknowledgments

The authors would like to thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), the Federal University of Pampa (UNIPAMPA), and the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for supporting research.

References

- [1] A. Politano, P. Argurio, G. Di Profio, V. Sanna, A. Cupolillo, S. Chakraborty, H.A. Arafat, E. Curcio, Photothermal Membrane Distillation for Seawater Desalination, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201603504>.
- [2] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2015) 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>.
- [3] C. Sophia A., E.C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.
- [4] A. Seid-Mohammadi, G. Asgarai, Z. Ghorbanian, A. Dargahi, The removal of cephalexin antibiotic in aqueous solutions by ultrasonic waves/hydrogen peroxide/nickel oxide nanoparticles (US/H₂O₂/NiO) hybrid process, *Sep. Sci. Technol.* 55 (2020) 1558–1568. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1603241>.
- [5] M.S. Miao, Q. Liu, L. Shu, Z. Wang, Y.Z. Liu, Q. Kong, Removal of cephalexin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses, *Process Saf. Environ. Prot.* 104 (2016) 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.017>.
- [6] I. Braschi, S. Blasioli, L. Gigli, C.E. Gessa, A. Alberti, A. Martucci, Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.066>.
- [7] C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, M. Rodriguez-Pinzón, Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature, *J. Environ. Manage.* 237 (2019) 408–423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>.
- [8] A.B. Lima, S.C. Chaves, L.M. da Silva, P.F. Pereira, E.M. Richter, W.T.P. dos Santos, Determinação de nimesulida por análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos, *Quim. Nova.* 36 (2013) 1296–1302. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000900004>.
- [9] A. Singh, P. Singh, V.K. Kapoor, Nimesulide, *Anal. Profiles Drug Subst. Excipients.* 28 (2001) 197–249. [https://doi.org/10.1016/S1075-6280\(01\)28006-9](https://doi.org/10.1016/S1075-6280(01)28006-9).
- [10] M. Papageorgiou, C. Kosma, D. Lambropoulou, Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central

- Greece, *Sci. Total Environ.* 543 (2016) 547–569.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>.
- [11] A.A. Gonçalves, A.F. Araújo, J.P. De Mesquita, M.J.M. Pires, R.M. Verly, L.M. Da Silva, D. V. Franco, Characterisation of silica-supported Fe-Ni bimetallic nanoparticles and kinetic study of reductive degradation of the drug nimesulide, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4354–4365.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.038>.
- [12] Z. Wang, L. chao Nengzi, X. Zhang, Z. Zhao, X. Cheng, Novel NiCo₂S₄/CS membranes as efficient catalysts for activating persulfate and its high activity for degradation of nimesulide, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122517.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122517>.
- [13] G.S. dos Reis, M.K. Bin Mahbub, M. Wilhelm, E.C. Lima, C.H. Sampaio, C. Saucier, S.L. Pereira Dias, Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 3149–3161. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0194-3>.
- [14] I.M. Jauris, C.F. Matos, A.J.G. Zarbin, C.S. Umpierres, C. Saucier, E.C. Lima, S.B. Fagan, I. Zanella, F.M. Machado, Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 22099–22110.
<https://doi.org/10.1039/c7cp04272h>.
- [15] A.F.M. Streit, G.C. Collazzo, S.P. Druzian, R.S. Verdi, E.L. Foletto, L.F.S. Oliveira, G.L. Dotto, Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry, *Chemosphere.* (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128322>.
- [16] G.L. Dotto, G. McKay, Current scenario and challenges in adsorption for water treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103988.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>.
- [17] M.J. Ahmed, Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review, *J. Environ. Manage.* 190 (2017) 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>.
- [18] C. Saucier, M.A. Adebayo, E.C. Lima, R. Cataluña, P.S. Thue, L.D.T. Prola, M.J. Puchana-Rosero, F.M. Machado, F.A. Pavan, G.L. Dotto, Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *J. Hazard. Mater.* 289 (2015) 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>.
- [19] P.S. Pauletto, S.F. Lütke, G.L. Dotto, N.P.G. Salau, Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network, *Chem. Eng. J.* (2020) 127527.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127527>.
- [20] P.B. Ribeiro, V.O. de Freitas, K. Machry, A.R.C. Muniz, G.S. da Rosa, Evaluation of the potential of coal fly ash produced by gasification as hexavalent chromium adsorbent, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 28603–28613. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3852-7>.
- [21] E.O. da Silva, V.D. dos Santos, E.B. de Araujo, F.P. Guterres, R. Zottis, W.H. Flores, A.R.F. de Almeida, Removal of methylene blue from aqueous solution by ryegrass straw, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8 (2020).
<https://doi.org/10.1007/s13762-020-02718-9>.
- [22] M.J. Puchana-Rosero, M.A. Adebayo, E.C. Lima, F.M. Machado, P.S. Thue, J.C.P. Vagheti, C.S. Umpierres, M. Guterres, Microwave-assisted activated

- carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 504 (2016) 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.059>.
- [23] S. Rovani, A.G. Rodrigues, L.F. Medeiros, R. Cataluña, É.C. Lima, A.N. Fernandes, Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste - Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 2128–2137. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.030>.
- [24] G. Xu, X. Yang, L. Spinosa, Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment, *J. Environ. Manage.* 151 (2015) 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.001>.
- [25] A. Valério Filho, R. Xavaré Kulman, L.V. Tholozan, A.R.F. de Almeida, G.S. da Rosa, Preparation and Characterization of Activated Carbon Obtained from Water Treatment Plant Sludge for Removal of Cationic Dye from Wastewater, *Processes*. 8 (2020) 1549. <https://doi.org/10.3390/pr8121549>.
- [26] K.B. Dassanayake, G.Y. Jayasinghe, A. Surapaneni, C. Hetherington, A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges, *Waste Manag.* 38 (2015) 321–335. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.025>.
- [27] A.M. Hidalgo, M.D. Murcia, M. Gómez, E. Gómez, C. García-Izquierdo, C. Solano, Possible Uses for Sludge from Drinking Water Treatment Plants, *J. Environ. Eng. (United States)*. 143 (2017) 1–7. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001176](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001176).
- [28] E. Siswoyo, I. Qoniah, P. Lestari, J.A. Fajri, R.A. Sani, D.G. Sari, T. Boving, Development of a floating adsorbent for cadmium derived from modified drinking water treatment plant sludge, *Environ. Technol. Innov.* 14 (2019) 100312. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.01.006>.
- [29] A. Valério Filho, R.X. Kulman, N.N. Janner, L.V. Tholozan, A.R.F. de Almeida, G.S. da Rosa, Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge, *Bull. Mater. Sci. (n.d.)*. <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02333-x>.
- [30] G.S. da Rosa, S.K. Vanga, Y. Gariepy, V. Raghavan, Comparison of microwave, ultrasonic and conventional techniques for extraction of bioactive compounds from olive leaves (*Olea europaea* L.), *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 58 (2019) 102234. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102234>.
- [31] A.L. Arim, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira, Insights into the Sorption Mechanisms of Cr(III) by Chemically Modified Pine Bark, *Chem. Eng. Technol.* 41 (2018) 1378–1389. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800034>.
- [32] A.L. Arim, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira, Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions by xanthate pine bark: Characterization, batch and column studies, *Process Saf. Environ. Prot.* 121 (2019) 374–386. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.001>.
- [33] C.C.O. Alves, A.S. Franca, L.S. Oliveira, Removal of phenylalanine from aqueous solutions with thermo-chemically modified corn cobs as adsorbents, *LWT - Food Sci. Technol.* 51 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.11.012>.
- [34] B. Al-Rashdi, C. Tizaoui, N. Hilal, Copper removal from aqueous solutions using nano-scale diboron trioxide/titanium dioxide (B₂O₃/TiO₂) adsorbent, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.082>.

- [35] E.O. da Silva, V.D. dos Santos, E.B. de Araujo, F.P. Guterres, R. Zottis, W.H. Flores, A.R.F. de Almeida, Removal of methylene blue from aqueous solution by ryegrass straw, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17 (2020) 3723–3740. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02718-9>.
- [36] G. Caputo, M. Scognamiglio, I. De Marco, Nimesulide adsorbed on silica aerogel using supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1082–1089. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.11.011>.
- [37] G. Simões dos Reis, C.H. Sampaio, E.C. Lima, M. Wilhelm, Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 497 (2016) 304–315. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.021>.
- [38] A.G.N. Wamba, S.K. Ndi, E.C. Lima, J.G. Kayem, P.S. Thue, T.M.H. Costa, A.B. Quevedo, E. V. Benvenuto, F.M. Machado, Preparation, characterization of titanate nanosheet–pozzolan nanocomposite and its use as an adsorbent for removal of diclofenac from simulated hospital effluents, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 102 (2019) 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.05.001>.
- [39] H. Patel, Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72583-6>.
- [40] T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, J.C.P. Vaghetti, S.L.P. Dias, F.A. Pavan, Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 1695–1706. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.013>.
- [41] T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, S.L.P. Dias, E.S. Ribeiro, Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons, *Clean - Soil, Air, Water.* 38 (2010) 521–532. <https://doi.org/10.1002/clen.201000027>.
- [42] L.G. da Silva, R. Ruggiero, P. de M. Gontijo, R.B. Pinto, B. Royer, E.C. Lima, T.H.M. Fernandes, T. Calvete, Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 620–628. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.040>.

5 CONCLUSÃO

A ativação química com ZnCl_2 e Ca(OH)_2 e térmica utilizando pirólise demonstraram serem eficientes na produção de carvão ativado produzido a partir do lodo de estação de tratamento de água. Além disso, a amostra que foi submetida a lavagem ácida com HCl (WASC) apresentou melhores características, como maior área superficial específica ($S_{\text{BET}} = 582,00 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e melhor estabilidade térmica.

Os resultados do planejamento experimental para a otimização simultânea da capacidade e eficiência de adsorção do corante azul de metileno por WASC permitiram obter resultados de $9,38 \text{ mg.g}^{-1}$ e $94,65\%$, respectivamente. Tais condições foram obtidas com a interação de pH 7, tempo de contato de 13,2 min e $6,59 \text{ g.L}^{-1}$ de dosagem de adsorvente.

Além disso, WASC também foi investigado quanto a sua aplicação no tratamento de efluentes contendo nimesulida. Através de um planejamento experimental 2^2 foi possível estimar as melhores condições de pH 8 e de dosagem de adsorvente de 1 g.L^{-1} . Nos estudos cinéticos, o tempo de equilíbrio foi atingido em 120 min e o modelo que melhor se ajustou os dados experimentais foi o modelo de Elovich. Nas isotermas de equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou foi o modelo de Langmuir, sendo que o WASC apresentou o maior valor de capacidade máxima de adsorção ($274,99 \text{ mg.g}^{-1}$) reportada na literatura até o momento. O WASC também obteve o excelente resultado de $98,57\%$ de eficiência na remoção de nimesulida em meio competitivo com açúcares, sais e outros compostos inorgânicos encontrados em efluentes hospitalares. E, além disso, na adsorção de nimesulida em leito fixo, o modelo de Thomas foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, obtendo o valor de q_{th} de $217,28 \text{ mg.g}^{-1}$.

Frente ao exposto, é possível concluir que o LETA apresenta grande potencial como matéria prima na produção de carvão ativado no tratamento de efluentes contaminados com azul de metileno e nimesulida. Devido ao grande volume de LETA produzido em todo mundo e sua toxicidade quando descartado de forma inadequada, este trabalho espera colaborar com uma alternativa promissora para utilização desse resíduo.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscando a continuidade do presente estudo, sugere-se:

- a) Estudo de viabilidade de tratamentos térmicos mais econômicos que a pirólise na produção de carvão ativado de LETA;
- b) Estudo da liberação de alumínio residual presente no carvão ativado de LETA;
- c) Caracterização do WASC pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura;
- d) Estudo da cinética e isoterma de adsorção de azul de metileno utilizando o carvão ativado de LETA;
- e) Estudo da adsorção em leito fixo de efluentes simulados têxteis e hospitalares;
- f) Ensaio de dessorção de azul de metileno e nimesulida.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 124, p. 1–13, jun. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.073>. Acesso em: 23 out. 2020.
- AHMAD, T.; AHMAD, K.; AHAD, A.; ALAM, M. Characterization of water treatment sludge and its reuse as coagulant. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 182, p. 606–611, nov. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.010>. Acesso em: 11 dez. 2020.
- AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 190, p. 274–282, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>. Acesso em: 23 out. 2020.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 21, n. 3, p. 285–294, jan. 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586600002124>. Acesso em: 11 jan. 2021.
- ANDERSSON, D. I.; HUGHES, D. Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. **Drug Resistance Updates**, [S.l.], v. 15, n. 3, p. 162–172, jun. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.drug.2012.03.005>. Acesso em: 11 jan. 2021.
- ARCHIN, S.; SHARIFI, S. H.; ASADPOUR, G. Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues: Response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 239, p. 118136, dez. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619330069>. Acesso em: 23 out. 2020.
- ARIM, A. L. **Removal and recovery of Cr(III) from liquid effluents by sorption on chemically modified pine bark**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2018. Disponível em: <https://eg.uc.pt/handle/10316/87443>. Acesso em: 11 dez. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. p. 77. Disponível em: <https://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>. Acesso em: 23 out. 2020.
- ASUHA, S.; FEI, F.; WURENDAODI, W.; ZHAO, S.; WU, H.; ZHUANG, X. Activation of kaolinite by a low-temperature chemical method and its effect on methylene blue adsorption. **Powder Technology**, [S.l.], v. 361, p. 624–632, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118214>. Acesso em: 23 out. 2020.

BERNARDO, L. D. (coord.). **Filtração direta aplicada em pequenas comunidades**. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES; RiMa, 2003. 498 p. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-deprogramas/prosab/DiBernardo.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2021.

BISWAS, S.; MISHRA, U. Continuous Fixed-Bed Column Study and Adsorption Modeling: Removal of Lead Ion from Aqueous Solution by Charcoal Originated from Chemical Carbonization of Rubber Wood Sawdust. **Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 2015, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/907379>. Acesso em: 11 dez. 2020.

BOTERO, W. G. **Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/97748/botero_wg_me_araiq.pdf. Acesso em: 11 jan. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Brasília, 2011. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 25 fev. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Brasília, 2017. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-dagua/legislacao/portarias/portaria-de-consolidacao-no-5-de-28-de-setembro-de-2017-1/view>. Acesso em: 25 fev. 2021.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v. 166–167, p. 603–643, maio 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>. Acesso em: 27 jan. 2021.

BUREK, P. *et al.* **Water futures and solution: fast track initiative**. 1 ed. Luxemburgo: IIASA Working Paper, 2016. 113 p. Disponível em: <http://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/13008/>. Acesso em: 27 jan. 2021.

CALDERÓN-PRECIADO, D.; MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 412–413, p. 14–19, dez. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.057>. Acesso em: 27 jan. 2021.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; RIBEIRO, E. S. Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons. **Clean - Soil, Air, Water**, [S.l.], v. 38, n. 5–6, p. 521–532, jul. 2010a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/clen.201000027>. Acesso em: 13 jan. 2021.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; VAGHETTI, J. C. P.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 91, n. 8, p. 1695–1706, ago. 2010b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.013>. Acesso em: 27 jan. 2021.

CAPUTO, G.; SCOGNAMIGLIO, M.; MARCO, I. Nimesulide adsorbed on silica aerogel using supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.l.], v. 90, n. 8, p. 1082–1089, ago. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2011.11.011>. Acesso em: 11 jan. 2021.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 92, n. 4, p. 1237–1247, abr. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.12.010>. Acesso em: 27 jan. 2021.

CASTRO-SILVA, M. A.; RÖRIG, L. R.; LAMB, L. H.; HECK, C. A.; DECUSATI, O. G. Microrganismos Associados Ao Tratamento De Águas De Abastecimento Com Coagulante Orgânico Vegetal (Tanato Quaternário De Amônio) – I. Microrganismos Filamentosos. **Estudos de Biologia**, [S.l.], v. 26, n. 54, p. 21–27, 2004. Disponível em: <https://periodicos.pucpr.br/index.php/estudosdebiologia/article/view/21277>. Acesso em: 13 jan. 2021.

CHANG, S.; FU, H.; WU, X.; LIU, C.; LI, Z.; DAI, Y.; ZHANG, H. Batch and fixed-bed column studies for selective removal of cesium ions by compressible Prussian blue/polyurethane sponge. **RSC Advances**, [S.l.], v. 8, n. 64, p. 36459–36467, out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8RA07665K>. Acesso em: 11 dez. 2020.

CHIANG, K. Y.; CHOU, P. H.; HUA, C. R.; CHIEN, K. L.; CHEESEMAN, C. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 171, n. 1–3, p. 76–82, nov. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.144>. Acesso em: 11 jan. 2021.

COMPANHIA CATARINENSE DE ÁGUAS E SANEAMENTO. **Estação de tratamento de água José Pedro Horstmann, no bairro Alto Aririú, em Palhoça**. 2015. 1 ilustração. Disponível em: <https://www.sc.gov.br/component/joomgallery/noticias/palhocaflocodecantador/palho-ca-flocodecantador-16893>. Acesso em: 11 jul. 2020.

CORNWELL, D. A. **Handbook of practice, water treatment plant waste management**. Denver: American Water Works Association, 1987. 459 p.

CREMADES, L. V.; CUSIDÓ, J. A.; ARTEAGA, F. Recycling of sludge from drinking water treatment as ceramic material for the manufacture of tiles. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 201, p. 1071–1080, nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.094>. Acesso em: 13 jan. 2021.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2014. 212 p.

DASSANAYAKE, K. B.; JAYASINGHE, G. Y.; SURAPANENI, A.; HETHERINGTON, C. A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. **Waste Management**, [S.l.], v. 38, n. 1, p. 321–335, abr. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.025>. Acesso em: 13 jan. 2021.

DENCHAK, M. Water pollution: everything you need to know. In: BERNARD, M. *et al.* **Natural resources defense council**. [S.l.], 14 maio 2018. Disponível em: <https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know>. Acesso em: 11 dez. 2020.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 578, p. 16–33, fev. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220>. Acesso em: 11 dez. 2020.

DING, R.; ZHANG, P.; SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Removal of antibiotics from water using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents. **Water Research**, [S.l.], v. 46, n. 13, p. 4081–4090, set. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.013>. Acesso em: 11 jan. 2021.

DJATI-UTOMO, H.; ONG, X. C.; LIM, S. M. S.; ONG, G. C. B.; LI, P. Thermally processed sewage sludge for methylene blue uptake. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [S.l.], v. 85, p. 460–465, nov. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.12.004>. Acesso em: 23 out. 2020.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v. 8, n. 4, p. 103988, ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>. Acesso em: 11 dez. 2020.

DUONG, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. 6 ed. Londres: Imperial college press, 1998. 918 p. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/p111>. Acesso em: 11 jan. 2021.

EREN, E. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 166, n. 1, p. 88–93, jul. 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408016427>. Acesso em: 27 jan. 2021.

EVERETT, D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, [S.l.], v. 31, n. 4, p. 577–638, jan. 1972. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.1972.31.issue-4/pac197231040577/pac197231040577.xml>. Acesso em: 13 jan. 2021.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios de operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670 p.

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados: O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados.** 2004. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44134/tde-01122004-122248/pt-br.php>. Acesso em: 23 out. 2020.

FRANCO, D. S. P.; PICCIN, J. S.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L. Interpretations about methylene blue adsorption by surface modified chitin using the statistical physics treatment. **Adsorption**, [S.l.], v. 21, n. 8, p. 557–564, set. 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-015-9699-z>. Acesso em: 27 jan. 2021.

FRANCO, M. A. E. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura.** 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/182226>. Acesso em: 23 out. 2020.

FREITAS, V. O. **Recuperação do alumínio presente no lodo gerado pela estação de tratamento de água de bagé e sua reutilização como coagulante no tratamento de água.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015. Acesso em: 13 jan. 2021.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [S.l.], v. 57, n. 1, p. 385–470, 1907.

GAO, J.; ZHAO, J.; ZHANG, J.; LI, Q.; GAO, J.; CAI, M.; ZHANG, J. Preparation of a new low-cost substrate prepared from drinking water treatment sludge (DWTS)/bentonite/zeolite/fly ash for rapid phosphorus removal in constructed wetlands. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 261, p. 121110, jul. 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620311574>. Acesso em: 11 dez. 2020.

GASTALDINI, A. L. G.; HENGGEN, M. F.; GASTALDINI, M. C. C.; DO AMARAL, F. D.; ANTOLINI, M. B.; COLETTI, T. The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. **Construction and Building Materials**, [S.l.], v. 94, p. 513–520, set. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.038>. Acesso em: 27 jan. 2021.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 20, n. 6, p. 295–300, fev. 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131701000813>. Acesso em: 27 jan. 2021.

GODOY, L. G. P. ; ROHDEN, A. B.; GARCEZ, M. R.; COSTA, E. B.; DALT, S.; ANDRADE, J. J. O. Valorization of water treatment sludge waste by application as supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**, [S.l.], v. 223, p. 939–950, out. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.333>. Acesso em: 13 jan. 2021.

GOMES, S. C.; ZHOU, J. L.; LI, W; LONG, G. Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, [S.l.], v. 145, n. February, p. 148–159, jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.032>. Acesso em: 13 jan. 2021.

GONÇALVES, A. A.; ARAÚJO, A. F.; MESQUITA, J. P.; PIRES, M. J. M.; VERLY, R. M.; SILVA, L. M.; FRANCO, D. V. Characterisation of silica-supported Fe-Ni bimetallic nanoparticles and kinetic study of reductive degradation of the drug nimesulide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v. 4, n. 4, p. 4354–4365, dez. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.038>. Acesso em: 13 jan. 2021.

GONÇALVES, J. O.; SILVA, K. A.; RIOS, E. C.; CRISPIM, M. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Single and Binary Adsorption of Food Dyes on Chitosan/Activated Carbon Hydrogels. **Chemical Engineering and Technology**, [S.l.], v. 42, n. 2, p. 454–464, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ceat.201800367>. Acesso em: 13 jan. 2021.

GONG, J. L. *et al.* Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 330, n. li, p. 148–157, mar. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>. Acesso em: 11 jan. 2021.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 162, n. 1–2, p. 39–58, fev. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>. Acesso em: 11 dez. 2020.

HENRY, W. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, [S.l.], v. 93, p. 29–274, dez. 1803. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1803.0004>. Acesso em: 13 jan. 2021.

HESS-WILSON, J. K.; KNUDSEN, K. E. Endocrine disrupting compounds and prostate cancer. **Cancer Letters**, [S.l.], v. 241, n. 1, p. 1–12, set. 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304383505009158>. Acesso em: 27 jan. 2021.

HO, Y. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 136, n. 3, p. 681–689, ago. 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406000021>. Acesso em: 13 jan. 2021.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, [S.l.], v. 76, n. 4, p. 332–340, nov. 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582098707657>. Acesso em: 14 nov. 2020.

HUANG, C. H.; WANG, S. Y. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate. **Construction and Building Materials**, [S.l.], v. 43, n. 1, p. 174-183, jun. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.016>. Acesso em: 13 jan. 2021.

Jauris, I. M.; Matos, C. F.; ZARBIN, A. J. G.; UMPIERRES, C. S.; SAUCIER, C.; LIMA, E. C.; FAGAN, S. B.; ZANELLA, I.; MACHADO, F. M. Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.], v. 19, n. 33, p. 22099–22110, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP04272H>. Acesso em: 11 jan. 2021.

KAMINSKI, G. A. T.; SILVÉRIO, L. C.; PASQUALIM, P.; FIN, M. T.; SASSO, D. G. B.; FUJIWARA, G. M.; RODRIGUES, B. H.; COSTA, C. K.; ZANIN, S. M. W. Avaliação da influência da variabilidade de óleos no microencapsulamento de fármacos hidrofílicos de baixo peso molecular por emulsificação a/o. **Visão Acadêmica**, [S.l.], v. 11, n. 1, p. 45–54, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5380/acd.v11i1.21353>. Acesso em: 13 jan. 2021.

KIM, S.; EICHHORN, P.; JENSEN, J. N.; WEBER, A. S.; AGA, D. S. Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. **Environmental Science and Technology**, [S.l.], v. 39, n. 15, p. 5816–5823, jun. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es050006u>. Acesso em: 14 nov. 2020.

KOLTSAKIDOU, A.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D. Photocatalytic decomposition of Nimesulide by treatment with TiO₂ nanoparticles. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 15., 2017, Rhodes. **Anais eletrônicos [...]** Rhodes: Global Network of Environmental Science and Technology, 2017. p. 1-4. Disponível em: https://cest2017.gnest.org/sites/default/files/presentation_file_list/cest2017_01315_poster_paper.pdf. Acesso em: 11 dez. 2020.

KULMAN, R. X. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de lodo de estação de tratamento de água**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa., Bagé, 2019. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNIP_12a568c72cb3a952b6260a5163c5494a. Acesso em: 14 nov. 2020.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, [S.l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 11 jan. 2021.

LI, W.; SHI, Y.; GAO, L.; LIU, J.; CAI, Y. Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China. **Chemosphere**, [S.l.], v. 92, n. 4, p. 435–444, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.040>. Acesso em: 13 jan. 2021.

LIMA, A. B.; CHAVES, S. C.; SILVA, L. M.; PEREIRA, P. F.; RICHTER, E. M.; SANTOS, W. T. P. dos. Determination of nimesulide by flow injection analysis with multiple-pulse amperometric detection. **Química Nova**, [S.l.], v. 36, n. 9, p. 1296–1302, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000900004>. Acesso em: 14 nov. 2020.

LIN, C.; WU, C.; HO, H. Recovery of municipal waste incineration bottom ash and water treatment sludge to water permeable pavement materials. **Waste Management**, [S.l.], v. 26, n. 9, p. 970–978, jan. 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X05002461>. Acesso em: 13 jan. 2021.

LING, Y. P.; THAM, R. H.; LIM, S. M.; FAHIM, M.; OOI, C. H.; KRISHNAN, P.; MATSUMOTO, A.; YEOH, F. Y. Evaluation and reutilization of water sludge from fresh water processing plant as a green clay substituent. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 143, n. 1, p. 300–306, jul. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.007>. Acesso em: 13 jan. 2021.

LÓPEZ-CERVANTES, J.; SÁNCHEZ-MACHADO, D. I.; SÁNCHEZ-DUARTE, R. G.; CORREA-MURRIETA, M. A. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. **Adsorption Science and Technology**, [S.l.], v. 36, n. 1–2, p. 215–232, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0263617416688021>. Acesso em: 14 nov. 2020.

MA, Y. Comparison of Activated Carbons Prepared from Wheat Straw via ZnCl₂ and KOH Activation. **Waste and Biomass Valorization**, [S.l.], v. 8, n. 3, p. 549–559, dez. 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-016-9640-z>. Acesso em: 11 dez. 2020.

MACEDO, J. S.; COSTA JÚNIOR, N. B.; ALMEIDA, L. E.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; GIMENEZ, I. F.; VILLARREAL CARREÑO, N. L.; BARRETO, L. S. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 298, n. 2, p. 515–522, jun. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.021>. Acesso em: 13 jan. 2021.

MAHMOUD, D. K.; SALLEH, M. A. M.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A.; ABIDIN, Z. Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 181–182, p. 449–457, fev. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.116>. Acesso em: 13 jan. 2021.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível em: <http://tede.biblioteca.ufpb.br/bitstream/tede/5539/1/arquivototal.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2021.

MANZETTI, S.; GHISI, R. The environmental release and fate of antibiotics. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 79, n. 1–2, p. 7–15, fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.005>. Acesso em: 11 jan. 2021.

MARTÍNEZ-GARCÍA, C.; ELICHE-QUESADA, D.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; IGLESIAS-GODINO, F. J.; CORPAS-IGLESIAS, F. A. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 95, n. 1, p. S343–S348, mar. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.016>. Acesso em: 14 nov. 2020.

MATICHENKOV, V.; CAMPBELL, J. Detoxification of organic sludge from water-treatment plants by active forms of Ca and Si. *In*: PRASAD, M. N. V.; FAVAS, P. J. C.; VITHANAGE, M. (ed.). **Industrial and Municipal Sludge**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 295–322. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01126-6>. Acesso em: 14 nov. 2020.

MENEZES, M. L. **Remoção do corante reativo azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/3818>. Acesso em: 13 jan. 2021.

MILLS, L. J.; CHICHESTER, C. Review of evidence: Are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations? **Science of The Total Environment**, [S.l.], v. 343, n. 1–3, p. 1–34, maio 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969705000161>. Acesso em: 11 dez. 2020.

MONTEIRO, R. T.; SANTANA, R. M. R.; SILVA, A. M. R. B.; LUCENA, A. L. A.; ZAIDAN, L. E. M. C.; SILVA, V. L.; NAPOLEÃO, D. C. Degradation of the pharmaceuticals nimesulide and ibuprofen using photo-Fenton process: toxicity studies, kinetic modeling and use of artificial neural networks. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S.l.], v. 22, p. 3, 2018. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/31563/0>. Acesso em: 27 jan. 2021.

MONTEIRO, S. N.; ALEXANDRE, J.; MARGEM, J. I.; SÁNCHEZ, R.; VIEIRA, C. M. F. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction and Building Materials**, [S.l.], v. 22, n. 6, p. 1281–1287, jun. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.013>. Acesso em: 11 jan. 2021.

MORADI, S. E. Microwave assisted preparation of sodium dodecyl sulphate (SDS) modified ordered nanoporous carbon and its adsorption for MB dye. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 208–215, jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.04.005>. Acesso em: 14 nov. 2020.

MUDAKKAR, S. R.; ZAMAN, K.; KHAN, M. M.; AHMAD, M. Energy for economic growth, industrialization, environment and natural resources: Living with just enough. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 25, p. 580–595, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.024>. Acesso em: 14 nov. 2020.

NASCIMENTO, R. F.; MELO, D. Q.; LIMA, A. C. A.; BARROS, A. L.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás - GO**. 2012. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2012. Disponível em: <https://ri.ufmt.br/handle/1/1826>. Acesso em: 14 nov. 2020.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, [S.l.], v. 59, n. 350, p. 338–344, jun. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000200021>. Acesso em: 11 dez. 2020.

OOI, T. Y.; YONG, E. L.; DIN, M. F. M.; REZANIA, S.; AMINUDIN, E.; CHELLIAPAN, S.; RAHMAN, A. A.; PARK, J. Optimization of aluminium recovery from water treatment sludge using Response Surface Methodology. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 228, n. September, p. 13–19, dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.008>. Acesso em: 11 jan. 2021.

PAPAGEORGIU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 543, p. 547–569, fev. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>. Acesso em: 11 dez. 2020.

PATEL, H. Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Scientific Reports**, [S.l.], v. 10, n. 1, p. 1–12, out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72583-6>. Acesso em: 14 nov. 2020.

PINTO, M. V. S. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) para avaliar o processo de adsorção de uma solução de Cu (II)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/4643>. Acesso em: 27 jan. 2021.

PUCHANA-ROSETO, M. J.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; MACHADO, F. M.; THUE, P. S.; VAGHETTI, J. C. P.; UMPIERRES, C. S.; GUTTERRES, M. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 504 n. 5 p. 105-115, set. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.059>. Acesso em: 11 dez. 2020.

PUCHANA-ROSETO, M. J. **Uso de adsorventes a base de lodo de curtume e biomassa fúngica para remoção de corantes da indústria coureira**. 2017. Tese (Doutorado em Química) - Universidade do Rio Grande do Sul., Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/165157>. Acesso em: 14 nov. 2020.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **Notes**, [S./], v. 63, n. 6, p. 1024-1026, jun. 1959.

REIS, G. S.; MAHBUB, M. K. B.; WILHELM, M.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H.; SAUCIER, C.; DIAS, S. L. P. Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S./], v. 33, n. 11, p. 3149–3161, ago. 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-016-0194-3>. Acesso em: 14 nov. 2020.

RIBAS, M. C. *et al.* Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [S./], v. 248, n. 1, p. 315–326, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.054>. Acesso em: 11 jan. 2021.

RIBEIRO, P. B.; FREITAS, V. O. ; MACHRY, K.; MUNIZ, A. R. C.; ROSA, G. S. Evaluation of the potential of coal fly ash produced by gasification as hexavalent chromium adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, [S./], v. 26, n. 28, p. 28603–28613, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3852-7>. Acesso em: 13 jan. 2021.

RICHTER, C. A. **Tratamento de lodos de estações de tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. 102 p.

ROBERTS, N. B.; CLOUGH, A.; BELLIA, J. P.; KIM, J. Y. Increased absorption of aluminium from a normal dietary intake in dementia. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S./], v. 69, n. 1998, p. 171–176, fev. 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(97\)10015-0](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(97)10015-0). Acesso em: 21 jan. 2021.

SAADI, Z.; SAADI, R.; FAZAELI, R. Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured γ -alumina. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, [S./], v. 3, n. 1, p. 2–9, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-48>. Acesso em: 27 jan. 2021.

SANTOS, D. C. D.; ADEBAYO, M. A.; FÁTIMA, S. P.; PROLA, L. D. T.; CATALUÑA, R.; LIMA, E. C.; SAUCIER, C.; GALLY, C. R.; MACHADO, F. M. New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S./], v. 31, n. 8, p. 1470–1479, jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0086-3>. Acesso em: 13 jan. 2021.

SAUCIER, C. *et al.* Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, [S./], v. 289, p. 18–27, maio 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>. Acesso em: 13 jan. 2021.

SELLAOUI, L.; MECCHI, N.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L.; LAMINE, A. B. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: Statistical physics modeling and effect of adsorbate size. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.l.], v. 109, n. May, p. 117–123, out. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2017.05.019>. Acesso em: 14 nov. 2020.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 284, n. 1, p. 78–82, abr. 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979704009270>. Acesso em: 13 jan. 2021.

SHALABY, N. H.; EWAIS, E. M. M.; ELSAADANY, R. M.; AHMED, A. Rice husk templated water treatment sludge as low cost dye and metal adsorbent. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S.l.], v. 26, n. 3, p. 661–668, set. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.006>. Acesso em: 11 jan. 2021.

SILVA, E. O.; SANTOS, V. D.; ARAUJO, E. B.; GUTERRES, F. P.; ZOTTIS, R.; FLORES, W. H.; ALMEIDA, A. R. F. Removal of methylene blue from aqueous solution by ryegrass straw. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [S.l.], v. 17, n. 8, p. 3723–3740, mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02718-9>. Acesso em: 13 jan. 2021.

SILVA, E. O. **Carvão ativado obtido a partir de palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) para a adsorção do corante azul de metileno**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/riu/5169/1/Elenara%20Oliveira%20da%20Silva%20-%202019.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2020.

SILVA, N. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/124531>. Acesso em: 11 dez. 2020.

SING, K. S. W.; EVERET, D. H.; HAUL, R. A. W. Provisional international union of pure and applied chemistry commission on colloid and surface chemistry subcommittee on reporting gas adsorption data. **Pure & Appl. Chem.**, [S.l.], v. 57, n. 11, p. 603–619, 1985. Acesso em: 13 jan. 2021.

SINGH, A.; SINGH, P.; KAPOOR, V. K. Nimesulide. *In*: BRITAIN, H. G. (ed.) **Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients**, [S.l.], v. 28, p. 197–249, 2001.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1746922>. Acesso em: 27 jan. 2021.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 18, n. 8, p. 1024–1026, 1950. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1747848>. Acesso em: 27 jan. 2021.

SISWOYO, E.; QONIAH, I.; LESTARI, P.; FAJRI, J. A.; SANI, R. A.; SARI, D. G.; BOVING, T. Development of a floating adsorbent for cadmium derived from modified drinking water treatment plant sludge. **Environmental Technology and Innovation**, [S.l.], v. 14, p. 100312, maio 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.01.006>. Acesso em: 13 jan. 2021.

SOUZA, F. R. **Compósito de lodo de estação de tratamento de água e serragem de madeira para uso como agregado graúdo em concreto**. 2010. Tese (Doutorado) em Engenharia de Materiais - Universidade de São Paulo., São Paulo, 2010. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-29052010-161311/publico/FrancisRodriguesdeSouza_VersaoDefendida.pdf. Acesso em: 13 jan. 2021.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Experimental and mathematical modeling of hindered diffusion effect of cationic dye in the adsorption onto bentonite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 102891, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102891>. Acesso em: 14 nov. 2020.

SYLVIA, N.; HAKIM, L.; FARDIAN, N.; YUNARDI, Y. Adsorption performance of fixed-bed column for the removal of Fe (II) in groundwater using activated carbon made from palm kernel shells. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.l.], v. 334, n. 1, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/334/1/012030>. Acesso em: 11 dez. 2020.

TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. A.; PESSOA FILHO, P. A. **Operações unitárias na indústria de alimentos**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 2 v. 484 p.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 66, n. 10, p. 1664–1666, out. 1944. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>. Acesso em: 13 jan. 2021.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [S.l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, abr. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>. Acesso em: 11 nov. 2020.

UNITED NATIONS. **Data query**. [S.l.]: United Nations, 2019. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/DataQuery/>. Acesso em: 11 jan. 2021.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 286, n. 1, p. 90–100, jun. 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979705000081>. Acesso em: 27 jan. 2021.

VALÉRIO FILHO, A.; KULMAN, R. X.; THOLOZAN, L. V.; ALMEIDA, A. R. F.; ROSA, G. S. Preparation and Characterization of Activated Carbon Obtained from Water Treatment Plant Sludge for Removal of Cationic Dye from Wastewater. **Processes**, [S.l.], v. 8, n. 12, p. 1549, nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr8121549>. Acesso em: 11 dez. 2020.

VARGAS, V. H.; PAVEGLIO, R. R.; PAULETTO, P. S.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, L. G. Sisal fiber as an alternative and cost-effective adsorbent for the removal of methylene blue and reactive black 5 dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Communications**, [S.l.], v. 207, n. 4, p. 523–536, abr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1605362>. Acesso em: 11 dez. 2020.

WANG, X.; ZHU, N.; YIN, B. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 153, n. 1–2, p. 22–27, maio 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.011>. Acesso em: 11 dez. 2020.

WANG, Z.; NENGZI, L. C.; ZHANG, X.; ZHAO, Z.; CHENG, X. Novel NiCo₂S₄/CS membranes as efficient catalysts for activating persulfate and its high activity for degradation of nimesulide. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 381, n.8, p. 122517, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122517>. Acesso em: 11 dez. 2020.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; COSTANZO, S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water Research**, [S.l.], v. 41, p. 4164–4176, out. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.005>. Acesso em: 11 dez. 2020.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontífca Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/biblioteca/php/mostrateses.php?open=1&arqtese=0511120_07_Indice.html. Acesso em: 27 jan. 2021.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. 1. ed. Berlim: Deutsche Nationalbibliothek, 2012. 332 p.

XU, G.; YANG, X.; SPINOSA, L. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 151, p. 221–232, mar. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.001>. Acesso em: 11 jan. 2021.

YAZIDI, A.; ATROUS, M.; SOETAREDJO, F. E.; SELLAOUI, L.; ISMADJI, S.; ERTO, A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; DOTTO, G. L.; LAMINE, A. B. Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 379, n.1, jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122320>. Acesso em: 27 jan. 2021.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, [S.l.], v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>. Acesso em: 11 dez. 2020.

ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, M.; MOHD-SETAPAR, S. H.; CHE-YUNUS, M. A. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v. 1, n. 4, p. 1091–1098, dez. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.026>. Acesso em: 27 jan. 2021.

ZHANG, L.; PAN, J.; LIU, L.; SONG, K.; WANG, Q. Combined physical and chemical activation of sludge-based adsorbent enhances Cr (VI) removal from wastewater. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 238, p. 117904, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117904>. Acesso em: 11 dez. 2020.

ZHANG, R. *et al.* Antibiotics in the offshore waters of the Bohai Sea and the Yellow Sea in China: Occurrence, distribution and ecological risks. **Environmental Pollution**, [S.l.], v. 174, p. 71-77, mar. 2013a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.008>. Acesso em: 11 jan. 2021.

ZHANG, W.; MAO, S.; CHEN, H.; HUANG, L.; QIU, R. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 147, p. 545-552, nov. 2013b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.082>. Acesso em: 11 dez. 2020.