

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CONSTRUÇÃO CIVIL  
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL**

**RAFAEL DÊNIS GARCIA  
LUÍS FELIPE PALÚ SASSAKI**

**COMPARAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO  
AQUOSA POR COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CERÂMICA  
VERMELHA IN NATURA E PRÉ-ATIVADA POR SOLUÇÃO DE CAL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA**

**2019**

RAFAEL DÊNIS GARCIA  
LUÍS FELIPE PALÚ SASSAKI

**COMPARAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO  
AQUOSA POR COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CERÂMICA  
VERMELHA IN NATURA E PRÉ-ATIVADA POR SOLUÇÃO DE CAL**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil, do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

Coorientador: Profa. Dra. Jossy Karla Brasil Bernardelli

CURITIBA

2019

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

### **COMPARAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CERÂMICA VERMELHA IN NATURA E PRÉ-ATIVADA POR SOLUÇÃO DE CAL**

Por

**RAFAEL DÊNIS GARCIA**  
**LUÍS FELIPE PALÚ SASSAKI**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, defendido no segundo semestre de 2019 e aprovado pela seguinte banca de avaliação presente:

---

Orientador – Profa. Karina Querne de Carvalho Passig, Dra.  
UTFPR

---

Co-Orientador – Profa. Jossy Karla Brasil Bernardelli, Dra.  
UTFPR

---

Profa. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues, Dra.  
UTFPR

---

Prof. Fernando Hermes Passig, Dr.  
UTFPR

---

OBS.: O documento assinado encontra-se em posse da coordenação do curso

---

## AGRADECIMENTOS

Em momentos de dificuldades, todos precisamos de apoio para continuar lutando em busca dos nossos sonhos. A realização deste trabalho é mais uma etapa desta luta e só foi possível graças ao apoio de pessoas únicas que ficarão sempre marcadas em nossas vidas.

Agradecer primeiramente à nossa família, que tanto batalhou nesse longo período longe de casa, que nos deu o suporte emocional, financeiro, o ombro amigo para acordar dia após dia. O dom da vida, o amor de ágape, a base para os primeiros passos e agora para a conclusão deste desafio.

Imensamente, à orientadora Profa. Dra Karina Querne de Carvalho Passig pelo apoio, pela disponibilidade, pela temperança, pela sabedoria. Além de ajudar neste objetivo a participação da professora foi fundamental para a nossa motivação, como comentado várias vezes por ela “Nós iremos vencer”.

À nossa Coorientadora, Profa. Dra Jossy Karla Brasil Bernardelli pelo acompanhamento, por estar presente, pelo auxílio aos resultados e experimentos, participação sem a qual não sobreviveríamos ao primeiro dia de laboratório.

Ao professor Dr. Fernando Hermes Passig e pela ajuda, apoio e ideias no momento da elaboração do experimento, sem o qual não conseguiríamos seguir com o trabalho e por fim pela participação da banca avaliadora.

À professora Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues, por aceitar fazer parte deste momento único na nossa banca avaliadora, pelas dicas e sugestões e contribuições durante este processo, e principalmente, pelo alerta às dificuldades que nos preparou para as adversidades encontradas.

Ao técnico Paulo Sabino de Padua que muito nos ajudou no início dos experimentos, que se prontificou a tirar nossas dúvidas, a buscar materiais, a fornecer ideias, por prover conhecimento e pela motivação sempre com muito entusiasmo e fé.

Ao colega Lucas Lacerda, pelo suporte, auxílio e esclarecimentos em momentos de dificuldade, por ter servido como base para que pudéssemos desenvolver este estudo, por compartilhar o seu material de laboratório para a realização deste trabalho.

Agradecemos aos colegas de laboratório (LabSan) que por muitas vezes contribuíram com dúvidas, auxílio e principalmente a paciência para a correta utilização do espaço acadêmico.

Agradecemos aos colegas de curso que estiveram conosco durante toda esta caminhada. Amigos que fizeram parte de rodas de estudo, noites viradas, confraternizações, momentos de alegria e tristeza.

Ao Departamento Acadêmico de Engenharia Civil (DACOC) e a UTFPR, pelo espaço físico, pelos professores, por permitir a realização do sonho do curso superior.

À todos que estiveram juntos nessa luta.

## RESUMO

SASSAKI, Luis Felipe Palú; GARCIA, Rafael Dênis. **COMPARAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CERÂMICA VERMELHA *IN NATURA* E PRÉ-ATIVADA POR SOLUÇÃO DE CAL.** 2019. 51. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

A utilização do fósforo em fertilizantes proporcionou a intensificação da agricultura, tornando alimentos mais acessíveis ao mundo inteiro, seguindo este avanço, outros produtos também começaram a incluir este elemento em sua composição. Contudo, o descarte incorreto deste material tem ocasionado problemas como a eutrofização de lagos e rios. Aliado ao problema do descarte de resíduos sólidos da construção civil, que é a principal geradora deste tipo de resíduo, a cerâmica vermelha, proveniente dos blocos cerâmicos descartadas pela construção civil, foi escolhida como material alternativo para realizar a adsorção de fósforo em solução aquosa. A adsorção é o processo de troca de massa em que as partículas do resíduo dissolvido na água se juntam ao material adsorvente. Além dos experimentos *in natura* foram realizados experimentos com pré-ativação química (cal dolomítica), utilizou-se 3.110 g de cada material em coluna de leito fixo com 100 mm de diâmetro e 50,00 cm de altura, dado uma vazão contínua por no mínimo 180 minutos. Para a cinética de adsorção, o modelo de Thomas foi utilizado no ajuste dos resultados experimentais obtidos. A cerâmica *in natura* obteve ajuste de  $R^2$  0,8129 foi capaz de adsorver 100 % do fósforo durante os primeiros 15 minutos de experimento. A coluna preenchida com a cerâmica pré-ativada, obteve um ajuste  $R^2$  de 0,9297 sendo capaz de adsorver também quase a totalidade da solução durante os primeiros 30 minutos de experimento. A comparação entre os dois materiais provou que a cerâmica vermelha se comporta como um ótimo adsorvente e dá à cerâmica pré-ativada uma eficiência muito maior, justificando a adição de cal dolomítica visto que para o primeiro é encontrado um tempo de saturação de 10 horas enquanto para a coluna com utilização de Cal é observado um tempo de 30 horas.

**Palavras-chave:** Cinética. Eutrofização. Resíduos de Construção Civil. Adsorvente. Eficiência.

## ABSTRACT

SASSAKI, Luis Felipe Palú; GARCIA, Rafael Dênis. **COMPARAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CERÂMICA VERMELHA *IN NATURA* E PRÉ-ATIVADA POR SOLUÇÃO DE CAL.** 2019. 51. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

The usage of phosphate in fertilizers provided an intensification of agriculture making food more accessible worldwide following that advance, others products starting including this element in your composition. However, the incorrect disposal of phosphate has been the source of problems, like eutrophication of lakes and rivers. Align with the problem of the incorrect disposal of civil construction solid waste, the main generator of this type of waste. The red ceramic of pottery bricks discarded by the building industry was chosen as an alternate material on the adsorption of phosphorus from aqueous solution. Adsorption is the process of mass exchange, in which the particles of the residue dissolved in water attach to the adsorbent. Besides the experiment using ceramic in nature, it was also performed the experiment whitewash loaded ceramic. It was used 3.110 g of each material in a fixed bed column of 100 mm of diameter and 50 cm of height within a fixed flow rate for at least 180 minutes. For the kinetic study, it was done using the Thomas model in adjustment of the result obtained experiment results. The in-nature ceramic obtained a  $R^2$  of 0,8129 and it was capable of adsorbing almost 100 % of phosphorus during the first 15 minutes. The column filled with whitewash loaded ceramic obtain a  $R^2$  of 0,9297 being capable of adsorbing almost the totality during the first 30 minutes also. The comparison between both materials proved that red ceramic behaves as a good adsorbent and when loaded a greater efficiency, justifying the usage of whitewash, since that it was found a 10 hours saturation time for the first one and a 30 hours saturation for the ceramic loaded with whitewash.

**Keywords:** Kinetic. Eutrophication. Civil Construction Residue. Adsorbent. Efficiency.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxo de fósforo no ambiente.....	17
Figura 2 - Processo adsorativo.....	21
Figura 3 - Representação esquemática da superfície interna e externa de um adsorvente .....	22
Figura 4 – Adsorção por tempo e temperatura ao longo da coluna .....	27
Figura 5 – Esquema de um sistema de coluna de leito fixo .....	28
Figura 6 - Curva de Ruptura. (a) Curva estreita (b)curva longa .....	30
Figura 7 - Zona de transferência de massa e Curva de Ruptura.....	31
Figura 8 - Fluxograma das etapas de preparação dos adsorventes .....	34
Figura 9 - Imagens dos adsorventes CIN e CAQ após etapas do preparo.....	35
Figura 10 - Sistema composto por colunas de leito fixo .....	39
Figura 11 - Processo experimental.....	40
Figura 12 - Curva granulométrica do adsorvente. ....	42
Figura 13 - Curva analítica do fósforo.....	44
Figura 14 - Curva de Ruptura experimental da CIN e CAQ .....	46
Figura 15 - Eficiência na Remoção de Fósforo da CIN e CAQ.....	47
Figura 16 - Curva de Ruptura CIN pelo modelo de Thomas .....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações de fósforo por classe do rio .....	20
Tabela 2 - Classificação de poros quanto ao seu tamanho.....	22
Tabela 3 - Estudos envolvendo adsorção de corantes têxteis utilizando adsorventes não convencionais.....	24
Tabela 4 - Participação de cerâmica vermelha nos resíduos de construção civil por localidade .....	26
Tabela 5 - Resultados obtidos pela análise de EDS dos adsorventes. ....	41
Tabela 6 - Cálculo de concentração de fósforo para a curva analítica .....	44
Tabela 7 - Elementos referente a curva analítica .....	45
Tabela 8 - Parâmetros de modelagem matemática de Thomas .....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABNT	Associação Brasileira de normas técnicas
CAQ	Cerâmica ativada quimicamente
CIN	Cerâmica <i>in natura</i>
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
DACOC	Departamento Acadêmico de Construção Civil
DBO	Demanda Bioquímica de oxigênio
DRX	Difratometria de raio X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raio X
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCZ	Ponto de carga zero
RCC	Resíduos da construção civil
SEMA	Secretaria estadual do meio ambiente
UTFPR	Universidade tecnológica federal do Paraná
ZTM	Zona de transferência de massa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
2.3 JUSTIFICATIVA .....	14
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
3.1 FÓSFORO .....	16
3.2 EUTROFIZAÇÃO .....	17
3.3 LEGISLAÇÃO TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	18
3.4 ADSORÇÃO .....	20
3.4.1 Materiais Adsorventes .....	23
3.4.1.1 Carvão ativado .....	24
3.4.1.2 Cerâmica vermelha .....	25
3.5 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	26
3.5.1 Parâmetros de Cálculo .....	28
3.5.2 Cinética De Adsorção: Modelo De Thomas .....	31
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	35
4.1.1 Caracterização Físico-Química e Textural .....	35
4.1.1.1 Análise granulométrica .....	35
4.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) .....	36
4.1.1.3 Difratomia de raio X (DRX) .....	36
4.1.1.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio .....	36
4.1.1.5 Ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) .....	37
4.2 CURVA ANALÍTICA DO FÓSFORO .....	37
4.3 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>41</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	41
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) .....	41
5.1.2 Difratomia de raios-X (DRX) .....	42
5.1.3 Análise granulométrica .....	42
5.1.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio .....	43
5.1.5 Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ) .....	43
5.2 CURVA ANALÍTICA DO FÓSFORO .....	44
5.3 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO .....	45
5.4 MODELAGEM ANALÍTICA: MODELO DE THOMAS .....	47
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>51</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>53</b>
<b>ANEXO A - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de CIN e CAQ, adaptado de Cabral (2019).....</b>	<b>58</b>
<b>ANEXO B - Difractogramas das amostras de cerâmicas adaptadas de Cabral (2019)      59</b>	
<b>ANEXO C - Gráfico da porosidade em % por diâmetro de poro obtida por Cabral (2019).....</b>	<b>60</b>
<b>ANEXO D - Gráfico de resultados de pH<sub>pcz</sub> para as amostras cerâmicas obtidas por Cabral (2019).....</b>	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O descarte de resíduos gerados pela produção de bens e materiais é um dos diversos problemas que vem sendo enfrentados pela sociedade. A construção civil é um dos principais geradores de resíduos sólidos que causam impacto ambiental no território brasileiro. No país, é estimada produção anual média de 510 kg hab<sup>-1</sup> destes resíduos, que muitas vezes são descartados de forma incorreta (JOHN; AGOPYAN, 2013). Na Resolução 307/2002 do Conselho Nacional do Meio Ambiente de 2002 (CONAMA, 2002) são estabelecidas diretrizes para gestão de resíduos da construção civil de forma a reduzir os impactos ambientais.

Aliado a este problema, está a questão do fósforo presente nos efluentes de processos agrícolas e em esgotos sanitários. Este elemento, necessário para produção de fertilizantes, juntamente com nitrogênio e potássio, contribuem para aumento do tamanho das plantas, ainda que em solos considerados pobres. O fósforo quando descartado sem tratamento prévio é despejado em corpos hídricos, deixando de cumprir seu papel em benefício da sociedade para gerar novos problemas (LOUGHEED, 2011). O fósforo pode ser proveniente de restos de alimentos e produtos de higiene e de limpeza (WANG et al., 2016).

O fósforo é capaz de promover a eutrofização, processo natural em que a população de algas e plantas de um ecossistema aquático cresce descontroladamente, diminuindo a concentração de oxigênio da água ocasionando a morte de outras espécies, se sua concentração no corpo hídrico exceder 0,02 mg L<sup>-1</sup> (WANG et al., 2016). Os processos tradicionais biológicos são comumente ineficientes na remoção do fósforo. Assim, tem sido aplicados processos combinados a estes processos tais como precipitação, osmose reversa, eletrodialise, dentre outros, que demanda altas concentrações de produtos químicos, e consumo de energia elétrica, muitas vezes limitando a implementação em larga escala (WANG et al., 2016).

Uma das alternativas que vem sendo estudadas é o método de adsorção, que consiste na ligação do poluente na superfície do material adsorvente. O material mais utilizado neste processo é o carvão ativado, eficiente na remoção de produtos não polares e com cargas positivas (BELTRAME, 2000). Além deste material, resíduos de construção e de demolição vem sendo usados como materiais adsorventes. A utilização da cerâmica vermelha, advinda dos blocos cerâmicos da construção civil

como possível adsorvente é justificada pelo baixo custo, não toxicidade e disponibilidade nos canteiros de obras. Além disto, a pré-ativação destes resíduos com cal dolimítica pode aumentar a retenção de fósforo, conforme indicado por Wang et al., 2015.

Considerando estes fatos, neste trabalho foi proposta comparação da utilização da cerâmica vermelha sem e com pré-ativação química como material adsorvente em coluna de leito fixo para adsorção do fósforo em solução aquosa.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Comparar a eficiência da adsorção do fósforo em solução aquosa em coluna de leito fixo preenchida com cerâmica vermelha *in natura* e ativada com solução aquosa de cal dolomítica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para cumprimento do objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar como a caracterização físico-química dos materiais adsorventes irá interferir no processo de adsorção do composto químico, em termos de massa específica, pH, tamanho dos poros e densidade e granulometria de acordo com os experimentos realizados por Cabral (2019);
- Realizar ensaios de adsorção em coluna de leito fixo para obtenção da porcentagem de material retido e;
- Prever o comportamento da adsorção em termos de eficiência da coluna de leito fixo de acordo com o modelo de Thomas.

### 2.3 JUSTIFICATIVA

Os adsorventes atualmente empregados nos filtros apresentam alto custo, e diversas limitações, como o custo e impacto ambiental. Assim, diferentes materiais alternativos têm sido estudados para minimizar um problema ambiental que é causado pelo descarte de efluentes em corpos receptores (KUNZ et al., 2002). Ignorar este problema não é uma solução para o desenvolvimento sustentável da economia visto que os corpos hídricos estão cada vez mais sujeitos ao despejo incorreto de altos teores de fósforo.

Desde o início da revolução verde, em 1940, e o crescimento populacional que atingiu 7 bilhões de habitantes no planeta, a produção de fosfato de rocha

aumentou 13 vezes, o que claramente deixa cada vez mais rastros pela natureza (LOUGHEED, 2011).

Com as classificações atribuídas pelo CONAMA, a mudança de percepção da sociedade com relação ao tratamento de resíduos, a evolução dos estudos ligados as novas tecnologias, entre outros fatores, são fundamentais para o desenvolvimento novos estudos para apresentar alternativas de solução a este assunto.

Logo, comparar a eficiência de colunas de leito fixo empacotadas com materiais novos materiais em alternativos ao já consagrado carvão ativado na adsorção do fósforo é a justificativa para desenvolvimento deste trabalho.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

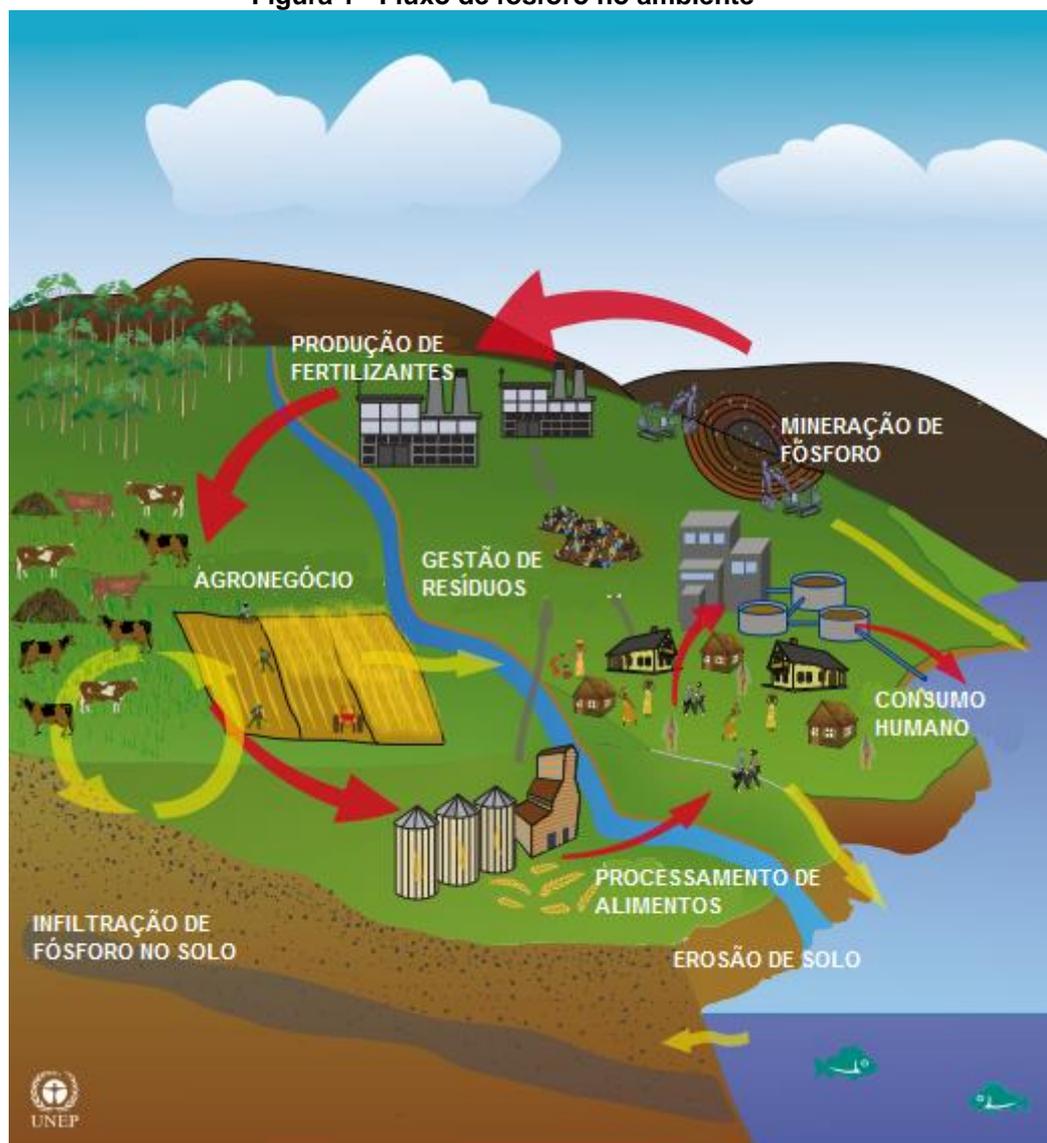
#### 3.1 FÓSFORO

Elemento químico de número atômico 15, símbolo P e massa atômica de 30,97 u, é encontrado na natureza em forma de fosfatos, ligados às rochas, em sua maioria de origem vulcânica. Desenvolve importante papel nas cadeias alimentares, tanto pelo excesso, quanto pela falta deste elemento (VIEIRA, 2010). Se trata de um dos elementos mais comuns na terra, contudo, apenas uma pequena parte é acessível à população, que chega a consumir  $8 \times 10^6$  toneladas deste elemento por ano (LOUGHEED, 2011).

Nos despejos de esgoto bruto, é possível encontrar elevadas fontes de fósforo sendo, de origem orgânicos; compostas por moléculas orgânicas muito utilizadas em detergentes, ortofosfatos; que se combinam com cátions e formam os sais inorgânicos na água, e polifosfatos; moléculas inorgânicas que ao sofrerem hidrólise rapidamente se transformam em ortofosfatos. Nos processos de tratamento biológico, compostos orgânicos são degradados podendo gerar estas fontes de fósforo, principalmente na forma dos ortofosfatos, assim, podem ser removidos por processos químicos ou serem absorvidos por plantas e outros microrganismos (JÚNIOR, 2010; LOURES; CECON; PEREIRA, 2006). Estes processos, acabam por gerar outra grande preocupação, a eutrofização das águas. Por se tratar, juntamente com o nitrogênio de um macronutriente, ele acaba servindo como base para o crescimento de algas e outras plantas aquáticas.

Indispensável para a produção de alimentos e detergentes, o fósforo se torna rapidamente uma fonte de problemas ao equilíbrio ecológico em centros urbanos e pelo escoamento superficial causado por chuvas em regiões de produção agrícola. Ainda que tenha levado milhões de anos para se formarem na forma rochosa, ele é rapidamente absorvido nos corpos hídricos e causam a degradação da água para o consumo humano. A Figura 1, mostra como o fósforo pode ser disposto nos lagos e no lençol freático, sendo que a contaminação dos corpos hídricos se inicia logo no momento da mineração do fosfato.

Figura 1 - Fluxo de fósforo no ambiente



Fonte: (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2011)

### 3.2 EUTROFIZAÇÃO

O fósforo é o principal elemento responsável pela eutrofização de corpos d'água, o excesso de fósforo em um efluente, se não tratado corretamente, é descartado em corpos hídricos, algas e cianobactérias consumidoras deste nutriente proliferam demasiadamente, reduzindo a disponibilidade de oxigênio para outros organismos, causando a morte de plantas aquáticas e animais e a degradação da qualidade da água (RAMIREZ et al., 2018).

Esgotos domésticos são responsáveis por 30 a 50% do total de fósforo presentes no corpo d'água e após os tratamentos convencionais de água para o

retorno ao corpo hídrico, o efluente ainda contém de 0,5 a 15 mg L<sup>-1</sup>, esta concentração seria suficiente para causar a eutrofização (OMWENE; KOBYA, 2018).

As algas e bactérias envolvidas no processo de eutrofização causam odor, poluição visual, e degradação da qualidade da água. Estima-se que \$813 milhões de dólares são gastos nos Estados Unidos anualmente para o tratamento de corpos hídricos eutrofizados, visando a captação da água para tratamento e consumo (DODDS et al., 2009).

### 3.3 LEGISLAÇÃO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Atualmente a classificação dos corpos d'água e condições de lançamento de efluentes é regida pelo CONAMA por meio da Resolução 357 de 2005 complementada pela Resolução 430 de 2011. A classificação dos corpos d'água que receberão efluentes e as condições para o lançamento destes é descrita no Artigo 1º.

Art. 1º Esta Resolução dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Os corpos de água doce têm sua classificação designada no Art. 4º da Resolução, conforme apresentado no Quadro 1.

**Quadro 1 - Classificação dos copos de água doce.**

<b>Classe</b>	<b>Destinação</b>
<b>Especial</b>	Ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; À preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; À preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
<b>I</b>	Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; À proteção das comunidades aquáticas; À recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; À irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; À proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
<b>II</b>	Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; À proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; À irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; À aquicultura e à atividade de pesca.
<b>III</b>	Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; À irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; À pesca amadora; À recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais.
<b>IV</b>	À navegação; À harmonia paisagística

**Fonte: Adaptado de CONAMA (2005).**

Desta forma, o lançamento de efluentes num corpo d'água nunca pode causar a degradação da sua atual classificação. Esta disposição está descrita no Artigo 5 da resolução 430 (CONAMA, 2011).

Art. 5o Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento.

§ 1o As metas obrigatórias para corpos receptores serão estabelecidas por parâmetros específicos.

§ 2o Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na ausência de metas intermediárias progressivas, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.

Ainda de acordo com a resolução do CONAMA, os padrões de qualidade de água doce com relação ao fósforo total em corpos de água estão dispostos na Tabela 1.

**Tabela 1 - Concentrações de fósforo por classe do rio**

Classe	P total (ambiente lântico) (mg L <sup>-1</sup> )	P total (ambiente intermediário) (mg L <sup>-1</sup> )	P total (ambiente lótico) (mg L <sup>-1</sup> )
Classe I	0,020	0,025	0,10
Classe II	0,030	0,050	0,10
Classe III	0,050	0,075	0,15

**Fonte: Adaptado de CONAMA (2005).**

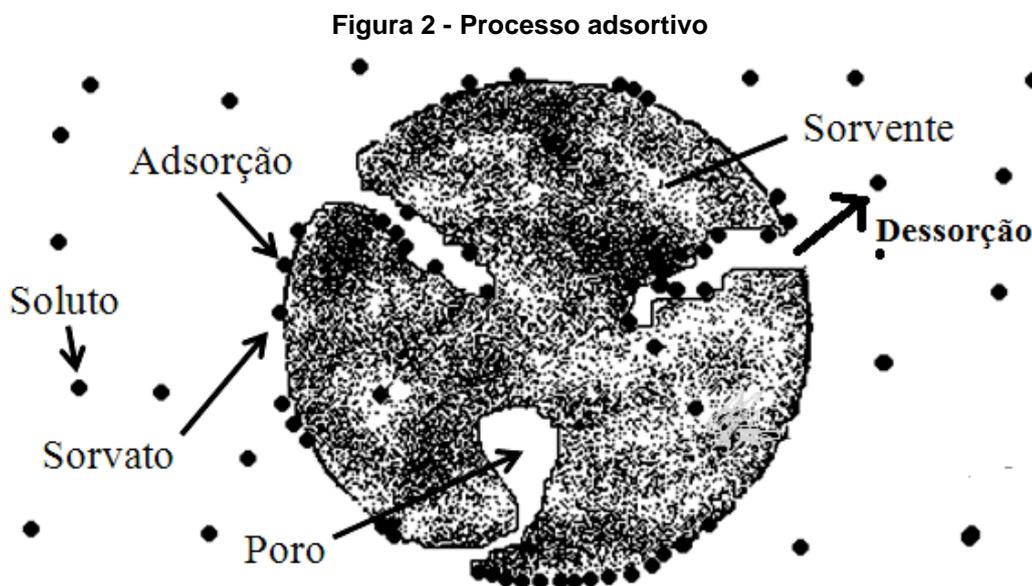
A classe especial e classe IV não se enquadram nessa Tabela, o primeiro por não aceitar o recebimento de esgoto e o segundo por não apresentar limites quanto ao parâmetro de fósforo devido ao uso inferior.

### 3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo no qual moléculas ou íons (adsorvato) são retidas à superfície de um material sólido. A substância atraída, geralmente um poluente, recebe o nome de adsorvato, enquanto as partículas ao qual este material se ligará, adsorvente. Trata-se de uma transferência de massa e permitem, por fim a separação dos sólidos envolvidos nas soluções no qual se encontram (RUTHVEN, 1984). Este processo vem sendo utilizado e estudado desde o início do século XXI e tem auxiliado o tratamento dos efluentes indústria da indústria, com aplicações práticas e na proteção (NASCIMENTO et al., 1993).

A adsorção é subdividida de duas maneiras, adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, a ligação que envolve as partículas é considerada uma ligação fraca, realizada por forças de Van Der Waals, com energia de ligação moleculares em torno de 10 KJ mol<sup>-1</sup>, por não gerarem novas ligações na estrutura da molécula, essa ligação é realizada por toda a sua superfície e são reversíveis. A natureza química do adsorvato e adsorvente não é alterada. Além disto, está ligação é inespecífica de modo que quase todos os materiais estudados e existentes possam ter afinidade para a ligação, por serem ligações reversíveis, ao se desligarem ocorre um processo chamado de dessorção, no qual as partículas do adsorvato se soltam e voltam a solução no qual se encontravam. Na Figura 2 está exemplificado como ocorre este processo. É importante ressaltar, que pela natureza fraca das ligações, estes processos de adsorção e dessorção estão sempre ocorrendo, contudo, no equilíbrio a

velocidade com que as duas reações ocorrem deverão ser iguais (NASCIMENTO et al., 2014).



Fonte: BONETTO (2016)

Em contra partida, a adsorção química é muito mais restrita e ocorre especificamente envolvendo trocas ou compartilhamento de elétrons. Sua energia de ativação se inicia em cerca de  $20 \text{ KJ mol}^{-1}$ . Apesar de realizar ligações mais fortes, nem todo o conteúdo da solução pode se ligar desta maneira, devido ao número reduzido de sítios ativos no adsorvente, que permitem esta ligação (NASCIMENTO et al., 1993).

Segundo RUTHVEN (1984), quanto maior a superfície do adsorvente a ser utilizado, maior poderá ser a sua eficiência. Desta maneira, os adsorventes são usualmente materiais porosos. A porosidade aumenta consideravelmente a superfície de contato das partículas, portanto, esta se torna uma importante propriedade a ser analisada em cada material. Porosidade é a fração de um volume passível de ser preenchido por água e/ou ar (TEIXEIRA, 2017). Estes poros podem ser classificados quanto ao seu tamanho de três maneiras, conforme a Tabela 2, e tem sua definição estabelecida pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (MURANAKA e POLIT, 2010).

**Tabela 2 - Classificação de poros quanto ao seu tamanho.**

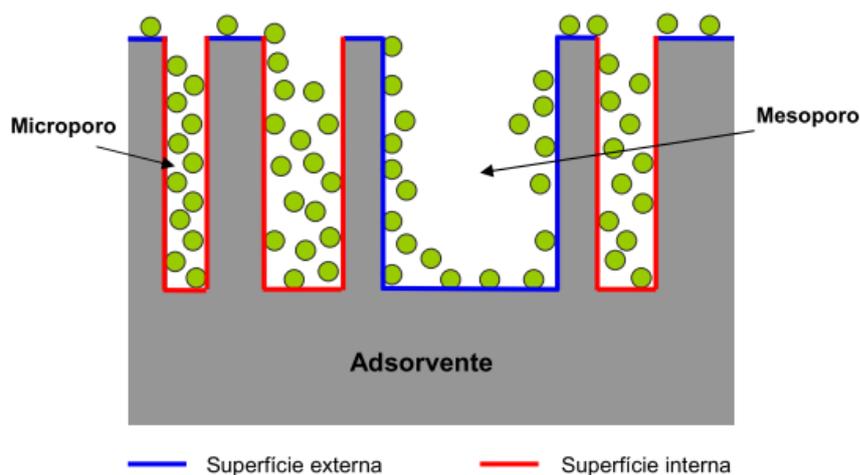
Classificação	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro médio dos poros (nm)	Menor que 2	Entre 2 e 50	Maior que 50
Volume poroso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Entre 0,2 e 0,6	Entre 0,02 e 0,1	Entre 0,2 e 0,8
Superfície específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Entre 400 e 900	Entre 20 e 70	Entre 0,5 e 2

Fonte: Adaptado de Muranaka e Polit (2010)

Muranaka e Polit (2010) diferencia o processo de adsorção em três etapas, sendo:

- Macrotransporte: movimento do material através do sistema de macroporo do adsorvente;
- Microtransporte: movimento do material através de microporos e mesoporos;
- Sorção: aprisionamento do material em toda a superfície através dos meios supracitados.

Na Figura 3 é ressaltada a diferença entre o macrotransporte e o microtransporte, uma vez que os microporos conseguem ter uma eficiência maior na adsorção.

**Figura 3 - Representação esquemática da superfície interna e externa de um adsorvente**

Fonte: (MURANAKA e POLIT, 2010)

O Aspecto poroso e a maior eficiência do adsorvente estão relacionados, principalmente, ao microtransporte. O carvão ativado, por exemplo, possui os poros

interligados uns aos outros, enquanto a cerâmica vermelha possui poros individuais (MENEGARO; MIGUEL; BETIOLI, 2012), esta é uma das características que influencia na maior eficiência do carvão ativado em relação aos demais materiais.

Outro importante aspecto, muito citado nos estudos de adsorção, é a variação de pH da solução. Como a resolução 430 do CONAMA estabelece uma faixa de pH entre 5,0 a 9,0, é importante que os materiais adsorventes possam trabalhar bem nesta faixa. Estudos mostraram uma melhor adsorção do corante azul de metileno em materiais agroindustriais e caulinita intercalado com o pH 7,0, enquanto outros estudos mostraram um pH 9,0 como sendo ótimo, utilizando a caulinita natural (HONORATO et al., 2015; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

A adsorção é influenciada por diferentes fatores, como a área superficial, mas também por propriedades dos materiais, adsorvato e adsorvente, temperatura, grupos funcionais presentes na superfície, hidrofobicidade e a natureza do solvente em estudo (NASCIMENTO et al., 2014).

Ensaio em batelada e em coluna de leito fixo tem apresentado importantes resultados de forma a satisfazer a remoção de poluentes. Destes, é o mais usual que se realize os experimentos em colunas, visto a sua menor variabilidade (GASPAR, 2003).

A concentração da solução estudada ao término dos ensaios pode ser obtida a partir da Eq. 1, que definem a quantidade de poluente adsorvido por grama de adsorvato ( $Q_{eq}$ ) (HONORATO et al., 2015).

$$Q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{M} * V \quad (1)$$

Em que  $C_0$  é concentração inicial de fósforo em solução ( $mg L^{-1}$ );  $C_{eq}$  é a concentração em equilíbrio do fósforo em solução ( $mg L^{-1}$ );  $V$  o volume da solução (L); e  $M$  massa seca do adsorvente em solução (mg).

#### 3.4.1 Materiais Adsorventes

A cerâmica vermelha vem sendo utilizada como opção para o tratamento de efluentes com corantes, no qual vários deles obtiveram importantes resultados. Elevadas eficiências de remoção foram verificadas em estudos envolvendo

adsorvatos como azul reativo, remazol preto B, vermelho 5B, entre outros compostos, como mostrado na Tabela 3, conforme referências de (SILVA et al., 2017).

**Tabela 3 - Estudos envolvendo adsorção de corantes têxteis utilizando adsorventes não convencionais.**

Referência	Corante	Adsorvente	Eficiência (%)
SHIRZAD-SIBONI et al., (2014)	Azul reativo	Resíduos de concha	99,99
BAYRAK e UZGÖR, (2013)	Remazol preto B	Casca de laranja	99,40
KADAM et al., (2013)	Vermelho 5B	Bagaço de cana de açúcar	91,00
BASERI et al., (2012)	Verde de malaquita	<i>Thevetia peruviana</i>	98,50
	Violeta cristal	("Cheapéu de napoleão")	97,80
	Rodamina B		97,30
CARDOSO et al., (2011)	Remazol preto B	Pinho de araucária	55,60

Fonte: SILVA et al. (2017)

#### 3.4.1.1 Carvão ativado

O carvão ativado é o material mais utilizado para adsorção de poluentes, presentes em diferentes tipos de efluentes, como: corantes têxteis, fenóis e ciano toxinas (KOROISHI et al., 2000; VASQUES et al., 2006). Obtido através de elementos carbonáceos como madeira, hulha, lignina, açúcares, entre outros. No ano de 2005, a produção de carvão vegetal, matéria-prima para a produção de carvão ativado, chegou a 39,3 milhões de toneladas sendo grande parte vinda de áreas de mata nativa (DUBOC et al., 2007).

Este material, possui alta área superficial e pode se ligar com diversos grupos funcionais devido a sua variada composição. Desta forma, o carvão ativado tem a capacidade de realizar ligações químicas e físicas (VASQUES et al., 2006).

O processo para a produção do mesmo envolve a concentração variável que se deseja de cada elemento, e após, uma carbonização entre 500 °C e 800 °C e oxidação por gases com temperaturas entre 800 °C e 900 °C, estes processos garantem a obtenção de poros, que irão aumentar a sua superfície de contato e permitir que o adsorvato se ligue ao carvão ativado (DI BERNARDO; DANTAS, 2006).

A indústria e o agronegócio têm demonstrado especial atenção as novas tendências de soluções de efluentes, uma vez que os materiais mais utilizados como adsorventes, ou possuem problemas ambientais atrelados ao mesmo, ou ainda, possuem alto custo. Materiais de resíduos industriais e vegetais tem sido colocado a prova como alternativa mais econômica ao carvão ativado (MENEGARO; MIGUEL; BETIOLI, 2012).

Como a construção civil é uma das maiores geradoras de resíduos sólidos, é interessante que se desenvolva materiais adsorventes provindos deste meio. Neste cenário, se destacam estudos com cerâmica vermelha, pó de serragem e escória de aço.

#### 3.4.1.2 Cerâmica vermelha

A cerâmica vermelha demonstrou um alto potencial de adsorção da argila, sua matéria prima (CONCEIÇÃO et al. (2013). Este potencial veio a se confirmar no trabalho de Conceição et al. (2013) no qual foi obtida 97% de eficiência na remoção da cor, podendo ser replicado para a remoção de fósforo, Wang et al. (2015) obteve uma eficiência de 95% por até 108 horas.

Além disso, a cerâmica é um dos principais resíduos da construção civil (RCC), chegando a uma relação de 30% em algumas cidades. Isto, também está relacionado aos métodos construtivos empregados em cada região. No Brasil, pode-se constatar que existe uma maior participação da cerâmica em relação à centros como Reino Unido e Hong Kong. Na Tabela 4 é apresentada a porcentagem de resíduo de cerâmica em diversas localidades, e segundo Carneiro (2000), a magnitude do problema quanto à disposição deste material.

**Tabela 4 - Participação de cerâmica vermelha nos resíduos de construção civil por localidade**

<b>Origem</b>	<b>Porcentagem de cerâmica no resíduo de construção (%)</b>
Londres	5
Hong Kong	12
São Carlos	29
São Paulo	30
Ribeirão Preto	23
Salvador	14

**Fonte: Adaptado de Carneiro, 2000.**

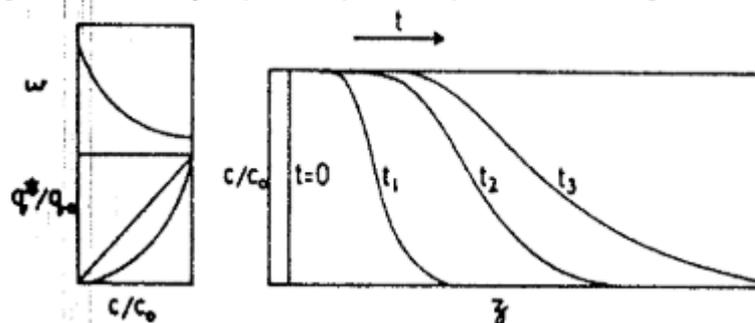
Portanto, a verificação da eficiência deste material como adsorvente pode ser interessante tanto para estações de tratamento quanto para a construção civil. Se verificado seu potencial, o destino final do RCC poderia satisfatoriamente vir a ser uma estação de tratamento de esgoto.

### 3.5 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Dentro dos métodos de adsorção, o mais utilizado são as colunas de leito fixo. A solução escorre através de uma coluna fixa pré-montada com os materiais escolhidos, estes variam conforme o tamanho das partículas, velocidade de escoamento de fluido e altura dos componentes na coluna, estas variáveis determinam as propriedades de adsorção e transferência de massa e calor. Seu principal objetivo é promover o contato entre todas as partículas envolvidas no processo (GASPAR, 2003).

Este método possibilita a modelagem de equações diferenciais que descrevem o comportamento da adsorção nas colunas de leito fixo. As concentrações para o adsorvato variam ao longo da coluna devido a sua saturação, estas são representadas no eixo vertical da Figura 4 em função da concentração inicial ( $C/C_0$ ) no eixo horizontal está representada a altura do leito, podemos observar que no tempo zero a curva está reta, pois a concentração final é igual a inicial, conforme aumenta o tempo de ensaio menor a concentração final.

Figura 4 – Adsorção por tempo e temperatura ao longo da coluna



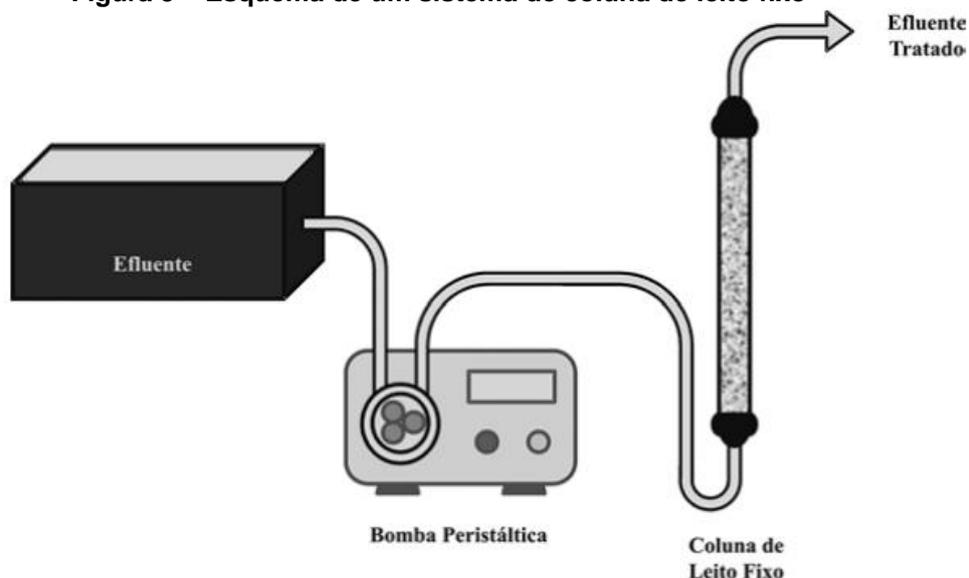
Fonte: Ruthven, Douglas, 1984

No início, a concentração de adsorvato efluente da coluna é baixa, visto que o material adsorvente pode estar retendo todo o material que entra na coluna. À medida que os tempos aumentam e a coluna se satura é possível observar um aumento na concentração efluente. Quando o material adsorvente perde a sua capacidade de adsorção, a concentração efluente se iguala a concentração afluenta (GASPAR, 2003).

Os sistemas de leito fixo são muito viáveis para situações onde o fluxo do adsorvato é contínuo, assim, é de suma importância que se obtenha os tempos para que o adsorvente possa desempenhar sua função com eficiência. As colunas de leito fixo também são vantajosas para casos em que não se possuem tempos de contatos viáveis para a aplicação, como nos casos dos testes em bateladas. (GASPAR, 2003).

Em uma coluna de leito fixo, um importante aspecto para se analisar são os pontos de ruptura e saturação através das curvas de ruptura, estas são a representação gráfica da concentração de resíduo da amostra pelo tempo de ensaio. O tempo de ruptura é determinado quando a concentração de adsorvato na saída da coluna atinge 10% da concentração inicial do composto, do mesmo modo, o tempo de saturação ocorre quando esta porcentagem atinge 90% (RAMIREZ et al., 2018). Na Figura 5 é apresentado um esquema de montagem do sistema para coluna de leito fixo.

Figura 5 – Esquema de um sistema de coluna de leito fixo



Fonte: McCabe et al. (1993)

### 3.5.1 Parâmetros de Cálculo

Para avaliar a eficiência de adsorção de uma coluna, é importante analisar a curva de ruptura e realizar os cálculos teóricos para a previsão em sistema de adsorção contínuos (RAMIREZ et al., 2018). Para o cálculo deste, considerando um sistema de fluxo isotérmico, pode ser utilizada a Equação diferencial (2), representando o equilíbrio entre a fase líquida e sólida do sistema.

$$\varepsilon \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) + U_0 \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) = D_f \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2)$$

Em que,  $q$  é a concentração do adsorvato no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C$  a concentração do adsorvato na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  porosidade do leito (adimensional),  $U_0$  velocidade superficial ( $\text{cm min}^{-1}$ ) e  $D_f$  o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ).

A utilização da equação diferencial de segundo grau para a previsão da adsorção pode ser complicada, desta forma, este cálculo pode ser simplificado, através do cálculo da zona de transferência de massa (ZMT), que é a zona após o ponto de ruptura e anterior ao ponto de saturação, para tanto, calcula-se os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna ( $t_u$ ) e o tempo de saturação ( $t_s$ ), considerando o ponto de ruptura como ( $t_r, C_r$ ).

$$t_u = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dt \quad (3)$$

Analogamente, o tempo de equivalência a capacidade estequiométrica da coluna ( $t_t$ ) pode ser calculado na Equação (4).

$$t_t = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dt \quad (4)$$

Com o tempo adimensional  $\tau$ , calculado na Equação 4, é possível obter a altura útil da coluna e posteriormente a altura total e por fim o comprimento da ZTM da coluna. O parâmetro  $\tau$  é a fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura.

$$\tau = \frac{t_u}{t_t} \quad (4)$$

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (5)$$

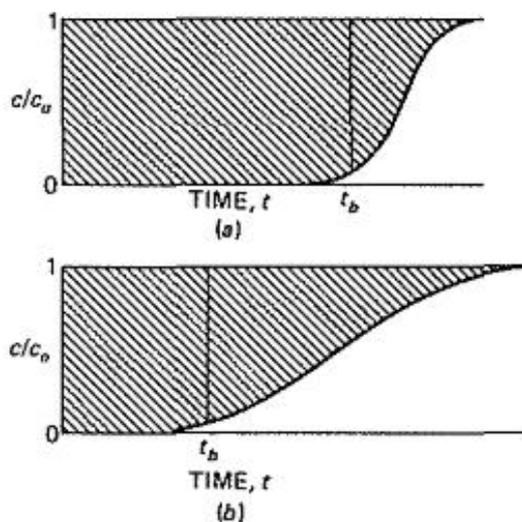
$$H_t = H_u + ZTM \quad (6)$$

Logo ZTM:

$$ZTM = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (7)$$

Em que  $H_u$  é a altura útil (cm),  $H_t$ , altura total do leito (cm),  $\tau$  tempo adimensional,  $t_t$ , tempo de equivalência a capacidade estequiométrica (min) e  $t_u$  o tempo equivalentes à capacidade útil da coluna (min). Na Figura 6 pode ser visualizada uma curva de ruptura com a sua respectiva ZTM, na Figura 6 (a) pode-se constatar uma ZTM menor, ao passo que na Figura 6 (b) a ZTM verificada é mais longa. Segundo McCabe et al. (1993) o processo de adsorção é uma transferência de massa que ocorre na interface do sistema fluido-sólido. Uma zona de transferência mais estreita é desejável para que os custos com regeneração do material sejam menores, em casos ideais a curva de ruptura se apresenta como uma reta vertical, variando o parâmetro  $C/C_0$  abruptamente, já que não ocorre a transferência de massa (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

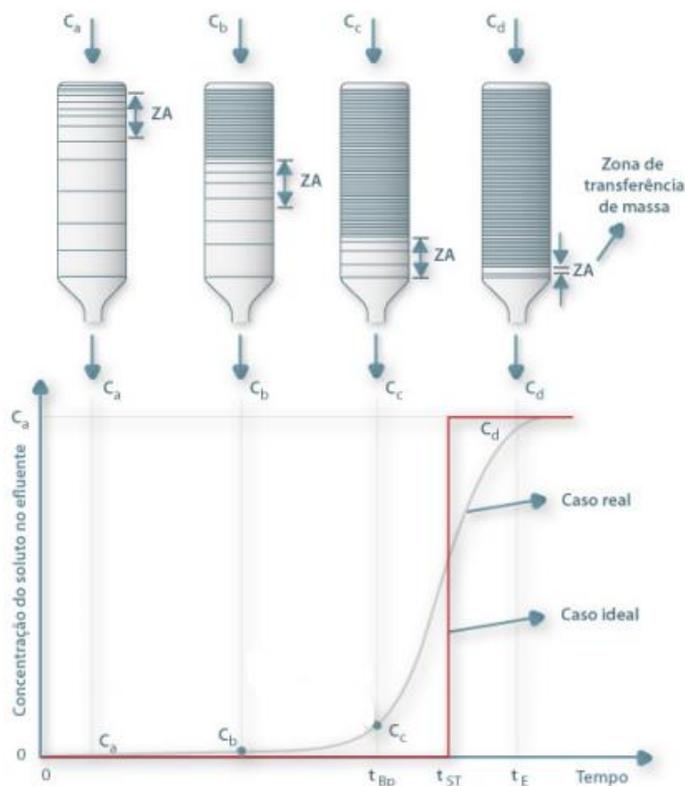
Figura 6 - Curva de Ruptura. (a) Curva estreita (b) curva longa



Fonte: McCabe et al. (1993)

Conforme a Figura 7 da autora LESSA, (2012), é possível verificar que o longo comprimento de zona de transferência de massa têm efeito nos primeiros minutos e que posteriormente, com a diminuição desta zona, os materiais perdem a capacidade adsorviva conforme a coluna sofre a transferência de massa vinda do adsorvato.

Figura 7 - Zona de transferência de massa e Curva de Ruptura



Fonte: Adaptado de Lessa (2012)

### 3.5.2 Cinética De Adsorção: Modelo De Thomas

O modelo cinético de Thomas é amplamente utilizado para descrever o processo de adsorção em colunas de leito fixo, este modelo segue o pressuposto que os dados experimentais seguem a isotérmica de Langmuir e cinética de pseudo-segundo ordem (RAMIREZ et al., 2018). Pode ser utilizado para situações de isotermas favoráveis e desfavoráveis. A Equação 8 representa a forma linear do modelo de Thomas. Este modelo pode oferecer o máximo da capacidade de adsorção de determinado material.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot W}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t \quad (8)$$

Em que,  $K_{Th}$  é a constante cinética de Thomas ( $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ),  $q_0$  a quantidade de corante no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q$  a vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração

inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $W$  a massa de adsorvente dentro da coluna (g). Os valores de  $K_{Th}$  e  $q_0$  são obtidos traçando-se um gráfico  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  por  $t$ , do qual o intercepto da curva representa o valor de  $q_0$  e o coeficiente angular representa o valor de  $K_{Th}$ .

A forma não-linear do modelo de Thomas é expressado pela Equação (9).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot W}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t\right)} \quad (9)$$

Ao se obter os valores de  $k_{Th}$  e  $q_0$  para cada adsorvato, é possível estimar a massa total de adsorvente necessária para, sob as mesmas condições, tratar um efluente de uma coluna, requerendo-se apenas os valores de concentrações de entrada, vazões e tempos de serviços.

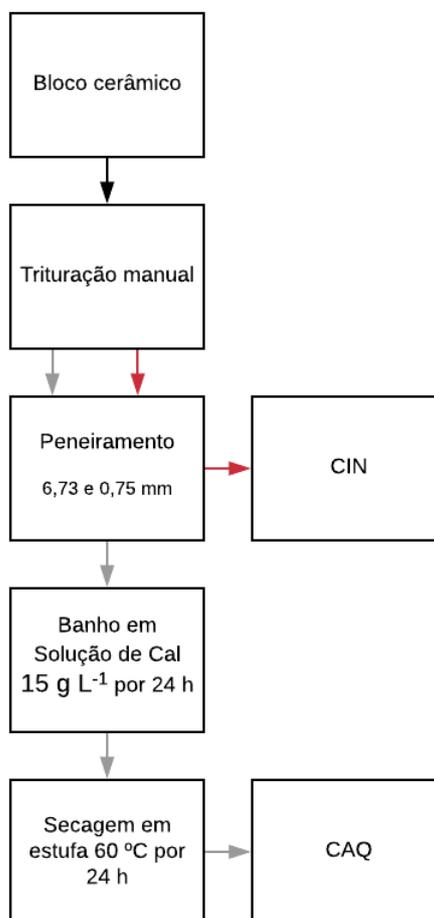
Wang et al. (2015) obtiveram tempos de saturação de 138, 226 e 310 horas em colunas de leito fixo de altura 5, 10 e 15 cm, respectivamente, na adsorção do fósforo em cerâmica carregada de ferro.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O bloco cerâmico utilizado como adsorvente foi cedido pelo Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da UTFPR, câmpus Curitiba. O material é resíduo de demolição de paredes construídas em aulas práticas do curso de Engenharia Civil.

Para efeito de comparação, neste trabalho, foram utilizados dois tipos de materiais: cerâmica *in natura* (CIN) e cerâmica ativada quimicamente (CAQ). Os resíduos dos blocos cerâmicos foram triturados manualmente para obter granulometria conhecida. Após a trituração, os resíduos foram peneirados manualmente em peneiras de 6,73 e 0,75 mm, assim, o montante retido na primeira e atravessou a segunda foram descartados. O material peneirado restante da CIN foi separado para posterior utilização nos experimentos e o material peneirado da CAQ foi submerso em solução aquosa de cal dolomítica com concentração de 15 g L<sup>-1</sup> durante 24 h. Após este período, o material foi seco em estufa a 60 °C por mais 24 h. De modo que, a umidade não afetaria o experimento.

No fluxograma apresentado na Figura 8 é exemplificado este processo.

**Figura 8 - Fluxograma das etapas de preparação dos adsorventes**

**Fonte: Autoria própria (2019)**

Na Figura 9 é possível verificar a diferença de caracterização das amostras de CIN e CAQ.

**Figura 9 - Imagens dos adsorventes CIN e CAQ após etapas do preparo**



**Fonte: Aatoria própria (2019)**

## 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Alguns ensaios de caracterização dos materiais adsorventes apresentados neste trabalho foram realizados por Cabral (2019). A caracterização é importante para entender aspectos que levam os materiais a serem considerados como bons adsorventes e ainda fornecer respostas ao comportamento obtido durante os experimentos. Estes têm sua metodologia explicada neste capítulo e os resultados pertinentes apresentados nos resultados com imagens em anexo deste documento.

### 4.1.1 Caracterização Físico-Química e Textural

Os resultados dos ensaios de caracterização textural e físico química adotados e realizados neste trabalho foram análise do material através de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS), análise granulométrica, difratometria de raio X (DRX), porosimetria por infusão de mercúrio. e ensaio de ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ).

#### 4.1.1.1 Análise granulométrica

O ensaio foi realizado conforme a NBR NM 248 (ABNT, 2007) com utilização de peneiras com malhas de diâmetro de abertura de 6,73 4,75, 2,38, 2,00 e 1,20 mm. As amostras retidas na peneira 6,73 mm foram descartadas. A agitação foi feita por

um peneirador eletromagnético, e medidas das massas dos agregados que permanecerem em cada malha foi realizada pesando as amostras. Assim, foi possível construir a curva granulométrica do material.

#### 4.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS)

A ensaio de MEV e EDS foi realizada por Cabral (2019) em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/MAI 15. As amostras foram secas previamente a 60 °C por 24 h em estufa, e em seguida, foram metalizadas com ouro no metalizador *Quorum*, modelo Q150RES para obtenção das imagens com aproximações de 1.000 vezes.

Esta análise tem o objetivo de demonstrar a superfície dos adsorventes, bem como, seus poros e irregularidades. Para a espectroscopia de energia dispersiva de raio X utilizou-se das mesmas imagens obtidas pelo MEV.

#### 4.1.1.3 Difratometria de raio X (DRX)

A análise de difratometria de raio X foi realizada em um difratômetro de raios X Shimadzu Co., modelo XRD-7000, a 40,0 kV, ângulo  $\theta$  de 5 a 75°, passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup> por Cabral (2019) com o objetivo de determinar os compostos cristalinos presentes nas cerâmicas.

#### 4.1.1.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio tem o objetivo de determinar o tamanho médio dos poros da cerâmica, e foi realizada em um porosímetro da marca Quantachrome, modelo Poremaster 33 com o gás de ar sintético a 60 psi, diâmetro de 10 mm e altura de 20 mm por Cabral (2019).

#### 4.1.1.5 Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

O ensaio de ponto de carga zero tem o intuito de determinar o pH em que a superfície da amostra possui carga igual a zero. Este ensaio foi realizado por Cabral (2019) de acordo com as metodologias de Park e Regabulto (1995) e Fiol e Villaescusa (2009).

Foi preparada uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 0,1 mol L<sup>-1</sup> e feito ajuste do pH com adição de soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> para obtenção do pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Em cada frasco de 25 mL, foi inserida 1,0 g do adsorvente. Os frascos foram mantidos na mesa de agitação orbital SOLAB, modelo SL222, por 24 h a rotação de 150 rpm e 25 °C. Após este período, foi determinado novamente o pH e construído um gráfico do pH final em função do pH inicial.

## 4.2 CURVA ANALÍTICA DO FÓSFORO

A curva analítica do fósforo utilizada para leituras no espectrofotômetro UV-Vis HACH, modelo DR 5000, foi adaptada de Cabral (2019) para considerar as leituras das concentrações de fósforo total. Os pontos da curva utilizados para o ensaio foram 0,4; 0,8; 1,61; 2,41; 3,21; 4,01; 4,82 e 5,62 mg de P L<sup>-1</sup>.

Foi calculada o limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ), através das equações 10 e 11.

$$LOD = 3,3 \cdot \frac{DP_{bco}}{b} \quad (10)$$

$$LOQ = 10 \cdot \frac{DP_{bco}}{b} \quad (11)$$

Onde, LOD é o limite de detecção em mg L<sup>-1</sup>, LOQ é o limite de quantificação em mg L<sup>-1</sup>, DP<sub>bco</sub> o desvio padrão do branco e b o coeficiente angular da curva.

### 4.3 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Na coluna de leito fixo os experimentos foram realizados com base no estudo de Cabral (2019) e na metodologia adaptada de Wang et al. (2015). Primeiramente foi realizada a montagem de um sistema composto por duas colunas de leito fixo em tubos de PVC de 100 mm de diâmetro e 50 cm de comprimento, totalizando 3,82 L de volume total.

Unidades de cap de 4" em PVC com anéis de vedações em borracha foram acoplados as pontas dos tubos para selarem as colunas. As conexões para entrada e saída da solução aquosa de fósforo em regime ascendente foram instaladas nos caps. Todo o sistema, incluindo bombas, mangueiras e corpo do leito tiveram as alturas fixadas para diminuir as interferências externas ao experimento.

**Figura 10 - Sistema composto por colunas de leito fixo**

**Fonte: Autoria Própria (2019)**

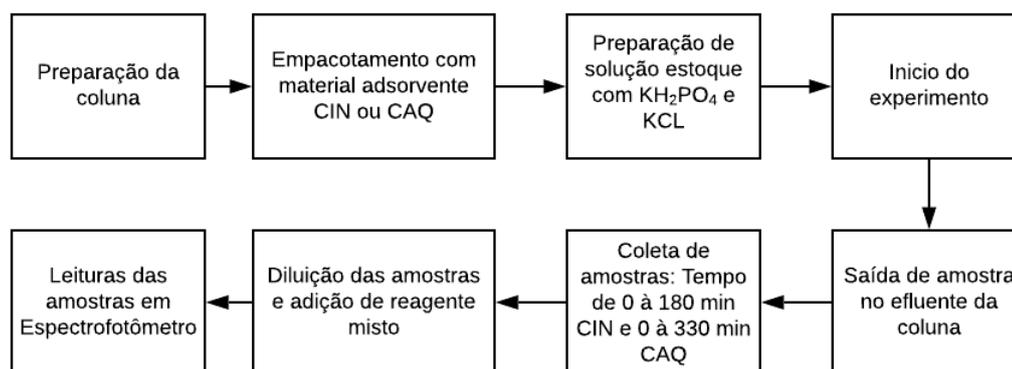
Cada coluna foi preenchida com os materiais adsorventes, sendo uma coluna com 3.110 g de CIN e outra coluna com 3.110 g de CAQ. Além destes materiais foram adicionadas lã de fibra vegetal (algodão) e pérolas de vidro nas extremidades um material inerte. O sistema segue o modelo proposto por Nascimento et al. mostrado na Figura 10. Para alimentação da coluna foi utilizada bomba *Prominente concept plus* com vazão de 1,52 L h<sup>-1</sup>. Foram iniciados os ensaios de adsorção, após realização dos testes de vazão e estanqueidade realizados previamente.

Assim, foi preparada a solução estoque contendo o adsorvato. A Solução utilizada foi feita com fosfato monobásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  em cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) na concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Após o início do experimento, foi considerado  $t = 0$  o momento em que a primeira partícula do efluente saiu da coluna, e então foram coletadas duas amostras de 10 mL para os tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min para a coluna preenchida com CIN e 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 e 330 min para a coluna preenchida com CAQ.

Finalizadas as coletas, as amostras foram colocadas em em tubos de 10 mL para posterior leitura da concentração do fósforo segundo procedimento descrito no APHA (2012). Juntamente com as amostras, é adicionado o reagente misto formado por 0,7 mL de solução contendo ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e 0,3 mL ácido ascórbico.

O reagente misto promove a formação do complexo azul de molibdênio que possui o comprimento de onda fixado em 882 nm, representando assim a quantidade de fósforo presente na amostra. Os tubos foram então submetidos a leitura em espectrofotômetro UV-Vis HACH, modelo DR 5000. Na Figura 11 é demonstrado o procedimento metodológico realizado neste trabalho.

**Figura 11 - Processo experimental**



**Fonte: Autoria Própria (2019)**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos durante os experimentos, bem como a modelagem matemática dos resultados e os referenciais experimentais serão exibidos neste capítulo.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

#### 5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Com as imagens das amostras obtidas por Cabral (2019) foi possível verificar que os adsorventes possuem superfícies irregulares caracterizadas por diferentes formatos e cavidades. Esta característica aparentou ser acentuada com o tratamento com a cal. No Anexo A estão dispostas as imagens das amostras de adsorvente ampliadas em 1000x.

Estas características das superfícies podem aumentar a eficiência da adsorção, visto que, sugerem que a superfície é porosa e o fósforo pode ficar adsorvido principalmente nos poros (ARABYARMOHAMMADI et al., 2013).

Na Tabela 5 estão dispostos os resultados da análise de energia dispersiva de raio X (EDS).

**Tabela 5 - Resultados obtidos pela análise de EDS dos adsorventes CIN e CAQ (%).**

<b>Amostra</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Outros</b>
CIN	10,02	53,46	12,50	15,61	-	-	7,50	0,92
CAQ	9,30	54,83	6,40	8,04	6,91	7,66	6,21	0,56

**Fonte: Adaptado de Cabral (2019).**

Foi possível verificar, que os principais constituintes dos adsorventes são oxigênio, carbono, alumínio e silício. A cerâmica ativada quimicamente apresenta cálcio e magnésio em sua composição devido à composição da cal dolomítica, o que não é verificado na cerâmica *in natura*.

### 5.1.2 Difractometria de raios-X (DRX)

Estão dispostas no Anexo B as imagens referentes aos difratogramas das amostras das duas cerâmicas obtidas por Cabral (2019). É possível verificar a presença dos minerais quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e escolaita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

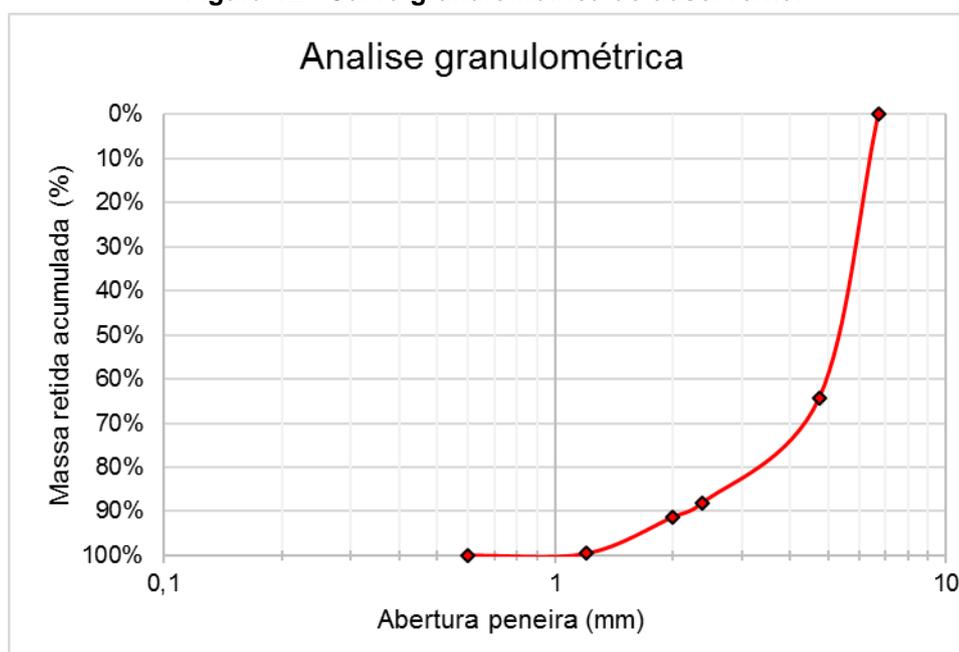
Na cerâmica ativada quimicamente pode-se verificar maior presença de escolaita, seguida de calcita derivada da cal doméstica, e ausência de corundum

A presença de quartzo nas duas amostras é justificada devido a este mineral ser bastante encontrado em areias e siltes dos solos (LIMA et al., 2007). A presença de calcita está relacionada à cristalização da cerâmica (ANDRADE et al., 2005), o que pode tornar esta amostra mais apta à adsorção.

### 5.1.3 Análise granulométrica

A curva granulométrica da amostra está representada na Figura 12.

Figura 12 - Curva granulométrica do adsorvente.



Fonte: Autoria própria.

O maior valor percentual de massa retida foi verificado na peneira de 4,75 mm, correspondente a 64,26 %, considerando que os grãos que foram retidos na peneira

6,3 mm foram descartados. Portanto pode-se afirmar que a maior parte dos grãos de cerâmica estão entre as malhas de 6,3 mm e 4,75 mm.

A granulometria descontínua pode ter prejudicado a eficiência do estudo visto que, é possível a presença de espaços vazios (CAPUTO, 1988) que podem prejudicar a adsorção por permitir que algumas moléculas do soluto não entrem em contato com o material adsorvente. Além disso, a granulometria mais fina pode apresentar maior área específica e aumentar a capacidade de adsorção da cerâmica (MENEGARO et al., 2012).

#### 5.1.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

No Anexo C estão dispostos os resultados obtidos no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio realizado por Cabral (2019).

Observa-se que conforme o diâmetro do poro aumenta, diminui a porosidade. A linha vertical pontilhada divide os materiais em macroporosos e microporosos, sendo que valores superiores a esta linha ( $> 0,5 \mu\text{m}$ ) são característicos de macroporos e inferiores a microporos (MEHTA, MONTEIRO, 1994). A maior parte dos poros presentes na amostra variam de 0,01 a 5  $\mu\text{m}$ , portanto micro e macroporos estão presentes nas amostras.

Além disso, o comportamento da curva da cerâmica ativada quimicamente e da cerâmica *in natura* resultaram semelhantes.

#### 5.1.5 Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

O ponto de carga zero foi determinado em duplicata por Cabral (2019) e estão dispostos no Anexo D deste trabalho.

O ponto de carga zero da CIN e CAQ resultaram em 4,00 e 9,33, respectivamente, obtidos pela média aritmética dos valores de pH no equilíbrio. Observa-se, que o pH da cerâmica ativada quimicamente é significativamente maior que a cerâmica *in natura*, indicando a influência do tratamento químico do adsorvente com a cal doméstica.

## 5.2 CURVA ANALÍTICA DO FÓSFORO

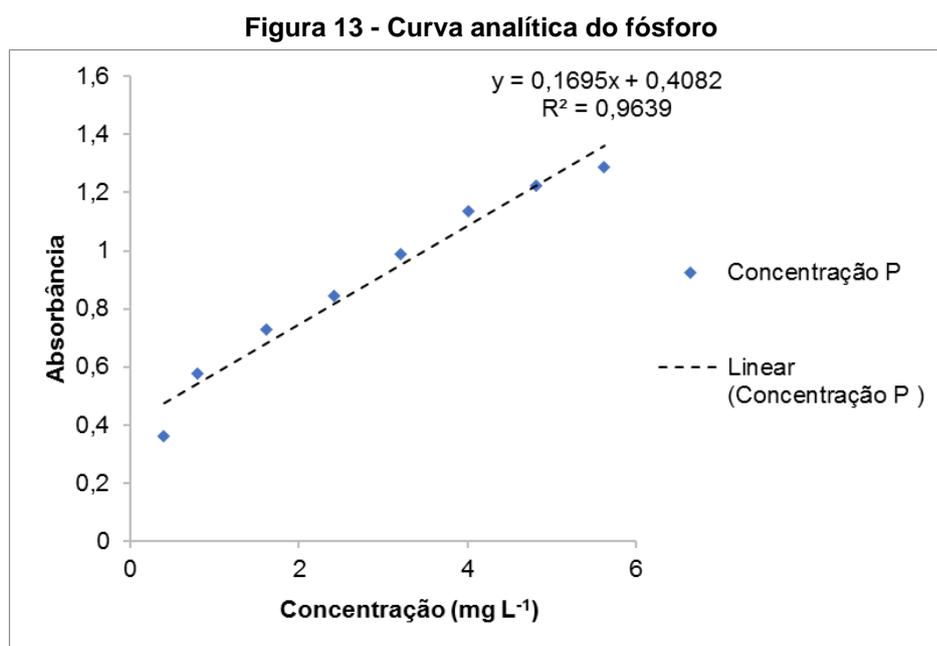
Na Tabela 6 estão dispostos os pontos de concentração utilizados para construção da curva analítica do fósforo e a absorvância obtida após a leitura de cada ponto.

**Tabela 6 - Cálculo da concentração de fósforo para a curva analítica**

Concentração P (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbância
0,40	0,360
0,80	0,578
1,61	0,727
2,41	0,845
3,21	0,990
4,01	1,136
4,82	1,222
5,62	1,286

Fonte: Autoria própria (2019).

Com estes valores traçou-se a curva analítica, conforme pode ser visto na Figura 13.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Tabela 7 estão dispostos os resultados obtidos para LOD e LOQ.

**Tabela 7 - Elementos referente a curva analítica**

	<b>LOD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coefficiente Angular</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Curva analítica	0,04	0,12	0,1695	0,9639

**Fonte: Aatoria própria (2019).**

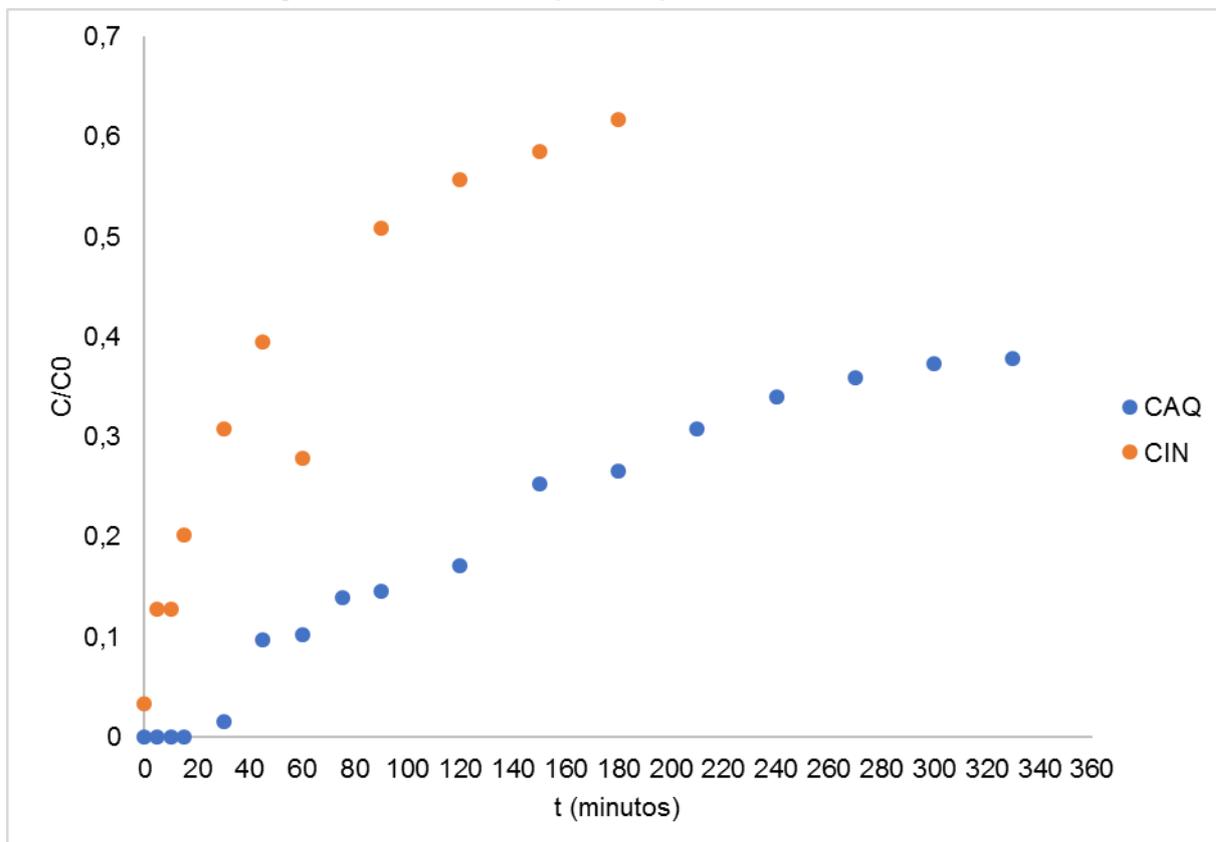
### 5.3 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Para verificar o comportamento da coluna de leito fixo, são utilizadas as curvas de ruptura obtidas a partir dos dados experimentais. A concentração inicial do adsorvato, massa de adsorvente e vazão pela coluna são os dados que mais influenciam no comportamento desta curva.

Nos ensaios realizados de acordo com a metodologia de Wang et al. (2015), foram considerados os pontos de ruptura como  $C/C_0$  igual a 0,1 e Ponto de saturação como o último ponto amostrado. Observou-se o melhor comportamento para a coluna preenchida com CAQ nos estudos desenvolvidos por Cabral (2019) com tempos de equilíbrio superiores a 60 h, o que levou a utilizar tempos maiores nos ensaios.

O modelo de Thomas foi aplicado no ajuste dos dados experimentais obtidos. Na Figura 14 é representado o comportamento observado experimentalmente para as colunas da CIN e CAQ. No eixo vertical, é plotada a relação  $C/C_0$  em que C é a concentração no efluente após cada intervalo de tempo de coleta de amostra.

Figura 14 - Curva de Ruptura experimental da CIN e CAQ



Fonte: Autoria própria (2019)

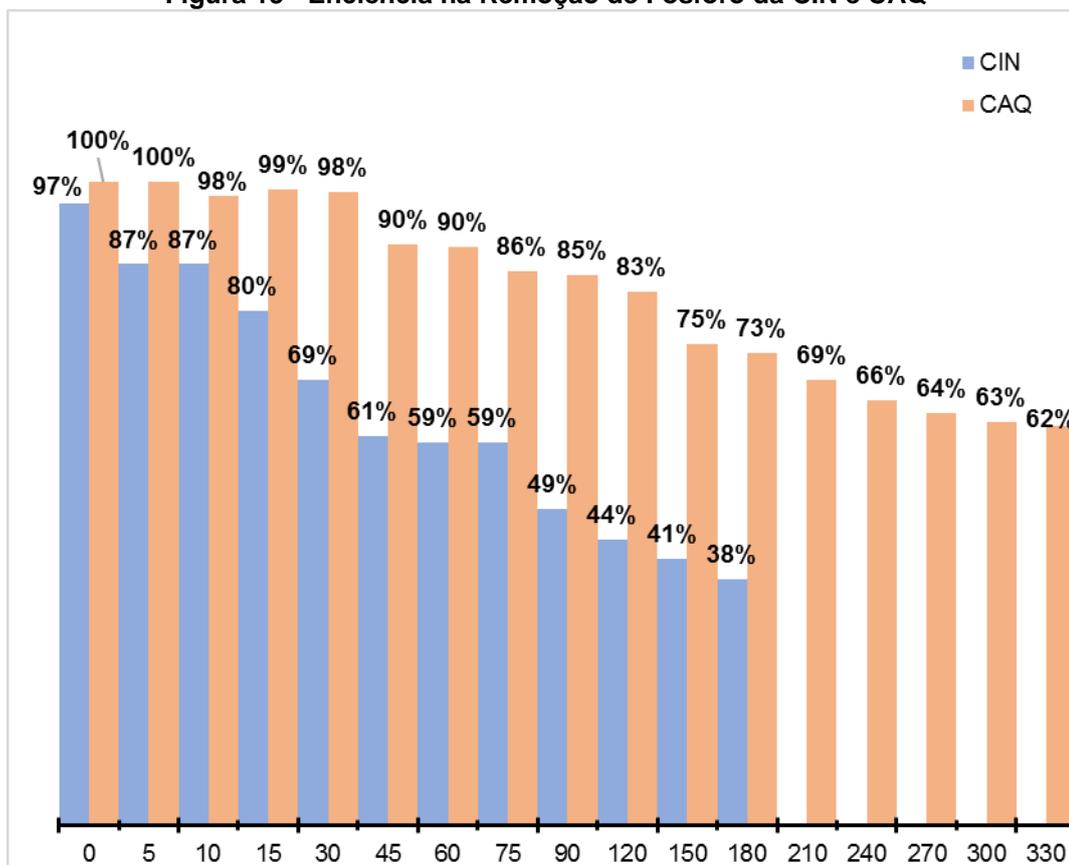
Foi possível verificar que os materiais podem ser utilizados como adsorvente. Segundo Borah (2006), os elementos Fe, Al e Si presentes na cerâmica vermelha promoveram adsorção química do fósforo da solução aquosa.

Nos primeiros tempos do ensaio, não foi possível detectar a presença de fósforo nas amostras. Segundo Nascimento et al. (2014), a maior massa de adsorvente presente na coluna é capaz de promover a adsorção do fósforo de solução aquosa nos primeiros intervalos de tempo, evitando sua detecção nas amostras do efluente.

Ainda que não seja possível verificar graficamente este tempo para a coluna com CIN, Ramizez et al, (2018) e Wang et al. (2015) exemplificam este comportamento como sendo  $C/C_0 = 0,1$ , que permitiu realizar as análises e realizar a regressão não-linear para o ajuste ao modelo de Thomas, com isto também

Os resultados de eficiência de remoção de fósforo da solução aquosa obtidos na operação das colunas são apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Eficiência na Remoção de Fósforo da CIN e CAQ



Fonte: Autoria Própria (2019)

Ao comparar a eficiência das colunas, é possível verificar a melhora significativa no tratamento químico realizado na CAQ. Segundo Cabral (2019) uma importante consideração para a diferença de comportamento para a cerâmica *in natura*, é o fato da maioria dos processos adsorptivos neste material ocorrerem em monocamada, ao passo de que para a cerâmica ativada quimicamente, o processo tende a ocorrer em multicamadas.

#### 5.4 MODELAGEM ANALÍTICA: MODELO DE THOMAS

Os diferentes modelos utilizados para descrever o comportamento de uma coluna são essenciais para melhor compreensão dos dados obtidos. Logo, os dados experimentais obtidos auxiliaram o estudo para obtenção da modelagem de Thomas na qual é importante conhecer os fatores vazão, massa do adsorvente e concentração do adsorvato.

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros  $k_{Th}$  e  $q_0$  obtidos pela forma linear da equação.

**Tabela 8 - Parâmetros da modelagem matemática de Thomas**

Amostra	$k_{Th}$ (mL min <sup>-1</sup> mg)	$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CIN	0,0117	1,3329	0,8129
CAQ	0,0063	2,2957	0,9207

**Fonte: Autoria Própria (2019)**

Conforme Nascimento et al. (2014), a obtenção do  $K_{Th}$  e  $q_0$  para um sistema de fluxo contínuo permite obter a massa de adsorvente necessária para corresponder satisfatoriamente a adsorção de dado material em um tempo pré-estabelecido.

Para o ajuste do modelo os dois materiais obtiveram índice R<sup>2</sup> maior que 0,8, fazendo com que o comportamento observado pelo modelo seja satisfatório.

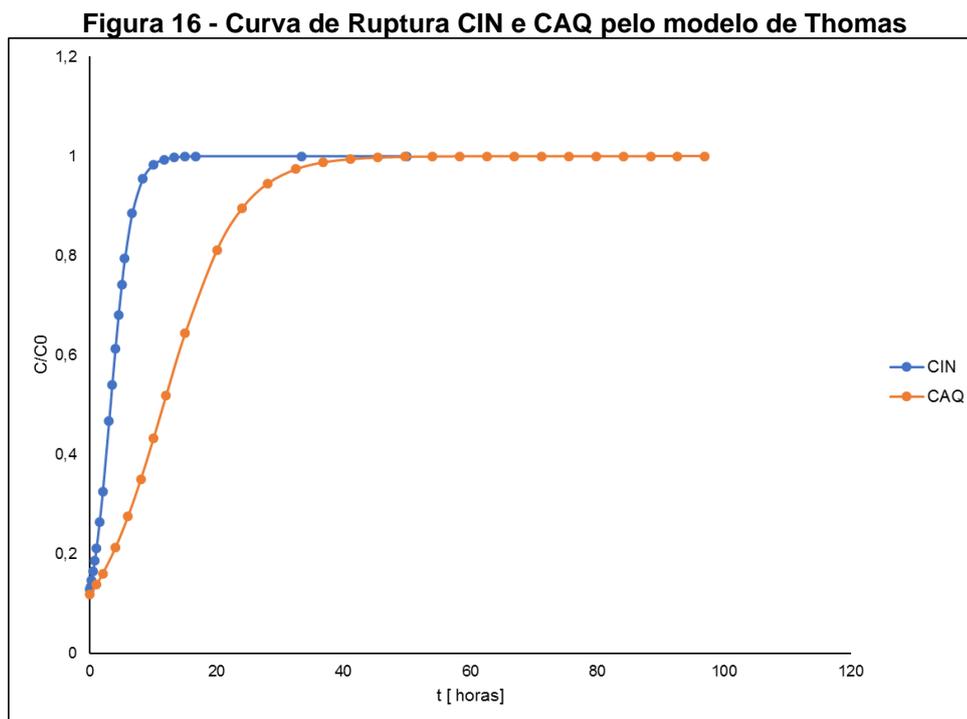
Como foi possível verificar, o baixo valor obtido do  $k_{Th}$  é justificado por Wang et al. (2015) devido à grande quantidade de massa empacotada na coluna de 3110 g, tanto para o CIN quanto para o CAQ. À medida que esse valor de massa aumenta, a tendência é para que o valor da constante de Thomas diminua, o que aumenta a capacidade de adsorção do material, visto que a quantidade de massa está diretamente relacionada à capacidade de adsorção do material.

A capacidade de adsorção do leito  $q_0$  é satisfatória como material adsorvente, e segue a valores próximos aos encontrados por Cabral (2019). Contudo, estes valores resultaram na ordem de 10 vezes menores que valores encontrados por Wang et al. (2015). Isto pode ter relação com a natureza do material escolhido, sendo a CIN e CAQ deste estudo, provenientes de RCC e passados por trituração manual. Nos estudos propostos por Wang et al. (2015) foi determinada dosagem dos materiais com 10 g da cerâmica adsorvente, 3,87 g de dolomita, 3,00 g de amido, 2,13 g de montmorilonita e 1 g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O com 3 mm de diâmetro a serem estudados para os efeitos de adsorção.

É possível verificar comparando os estudos realizados por Wang et al. (2015), Ramirez et al. (2018), dentre outros, que o controle das variáveis relacionados ao estudo podem aumentar drasticamente o tempo de saturação para a cerâmica vermelha e o fósforo. Nestes estudos, verificaram tempos de saturação superiores a

100 horas, ainda que fosse utilizada menor massa, porém, com influência da vazão, altura do leito e dosagem correta da massa do adsorvente.

Na Figura 16 são apresentados os ajustes matemáticos para a coluna preenchida com cerâmica *in natura* e para a coluna com cerâmica ativada quimicamente.



**Fonte: Autoria Própria (2019)**

É possível observar a ruptura precoce na leitura das amostras. Este comportamento foi atribuído à granulometria do material por Menegaro et al. (2012) e Ramirez et al. (2018). É verificado que ambos os materiais possuem um salto considerável em sua granulometria, 64,26 % da amostra foi retida na peneira 4,75 mm, não possuindo assim empacotamento adequado com granulometria constante para que a superfície do material esteja disponível para os processos físicos da adsorção.

Contudo, a saturação ainda que não verificada no ensaio experimental, ocorreu próximo a 10 h, segundo o ajuste não linear do modelo de Thomas. A capacidade máxima de adsorção do adsorvato, como mostrado na Tabela 8, foi de 1,3329 mg g<sup>-1</sup>. Ainda segundo Menegaro et al. (2012), a maior capacidade de

adsorção do material se encontra em granulometrias mais finas, justificando a necessidade do completo empacotamento das partículas utilizadas nos estudos.

Para a coluna com cerâmica ativada quimicamente, os parâmetros encontrados se tornaram mais satisfatórios. Este resultado tem relação não só com as reações químicas imprimidas pela utilização da cal junto a cerâmica, mas também física, como comprovado no aumento da superfície constatado por Cabral (2019).

A constante de Thomas de CAQ igual a  $0,0063 \text{ mL min}^{-1} \text{ mg}$  representa metade da do valor obtido para a CIN, o que aumenta a sua capacidade de adsorção e mostra que com a ativação química, o material adsorvente pode receber maior volume de solução para reter a mesma quantidade de adsorvato.

Junto a isto, a capacidade máxima de adsorção de  $2,2957 \text{ mg g}^{-1}$  do CAQ foi 1,72 vezes maior que a obtida para a CIN.

O tempo para a saturação desta coluna também não foi encontrado em ensaios experimentais, contudo, com o alto valor do  $R^2$  obtido pela regressão não linear é possível realizar a estimativa de tempo de saturação deste material. No modelo utilizado, a saturação foi alcançada com cerca de 30 horas de ensaio.

Como esperado, a cerâmica vermelha apresenta tempos maiores que outros materiais adsorventes como, por exemplo, bagaço de cana de açúcar (JORGE et al., 2015).

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram realizadas análises e experimentos a fim de calcular e comparar a eficiência de adsorção da cerâmica *in natura* e cerâmica pré-ativada em solução de cal, bem como, o tempo de ruptura e de saturação. Nos experimentos realizados foi obtido tempo de ruptura de 5 e 30 min para a CIN e CAQ, respectivamente. Na coluna preenchida com CAQ, foi possível observar quase que a totalidade de remoção do fósforo para os primeiros 30 min, sendo constatada a ruptura do material.

O considerável aumento da constante de Thomas verificado na coluna com pré-ativação química satisfaz os estudos, visto que o objetivo do trabalho era comparar as duas colunas. A regressão não-linear do modelo escolhido resultou em  $R^2$  de 0,8129 para a CIN e  $R^2$  de 0,9297 para a CAQ. A maior quantidade de dados utilizados para CAQ auxiliaram na confiabilidade dos dados obtidos, porém a modelagem não ficou prejudicada, visto que para a coluna utilizando a cerâmica *in natura*, a relação  $C/C_0$  ultrapassou 50 %. Para os dois casos, a linearidade entre a ruptura e a saturação foi satisfatória para obter boa modelagem matemática. Os parâmetros  $K_{Th}$  e  $q_0$  calculados demonstram comportamento esperado para o experimento.

O aumento de sítios ativos, bem como superfície de contato e ligações, proporcionado pela cal presente na amostra, praticamente dobrou a capacidade de adsorção do fósforo, de 1,33 mg g<sup>-1</sup> para 2,29 mg g<sup>-1</sup>.

No modelo cinético de Thomas, o tempo de saturação resultou em 10 horas para CIN e 30 horas para CAQ. Como visto, o maior controle das massas, condições de laboratório, vazão e altura de leito influenciaram positivamente nestes tempos obtidos. Assim, os resultados obtidos neste trabalho se enquadram no objetivo descrito, uma vez que é comprovado, também pela coluna de leito fixo, que a pré-ativação com cal aumenta a capacidade de adsorção de fósforo.

Logo, a cerâmica vermelha proveniente de rejeitos de construção e de demolição pode auxiliar na remoção do fósforo por adsorção. Os altos valores de tempo para saturação, tanto para CIN quanto para CAQ, dado a massa de 3110 g podem ser aplicáveis em escala maior e garantir que os efluentes industriais e domésticos não causem a eutrofização de lagos e rios. A coluna preenchida por CAQ é ainda mais indicada, sendo que esta é capaz de suportar tempos de serviços

superiores a 24 h, evitando a constante manutenção para troca de material, o que dificultaria a sua aplicação em macroescala.

Como sugestão para trabalhos futuros são propostos:

- Realizar ensaios com coluna de leito fixo variando altura do leito, concentração inicial do adsorvato, vazão afluyente e presença de íons.
- Considerar tempos de ensaio superiores a 30 horas.
- Utilizar outros materiais como adsorventes.
- Promover a união de matérias no empacotamento das partículas do adsorvente, utilizando outros componentes que maximizem a eficiência da coluna.
- Verificar a capacidade do CIN e CAQ para outros poluentes.
- Avaliar a dessorção na coluna de leito fixo.

## REFERÊNCIAS

ABNT, A. NBR NM 248 Agregados - Determinação da composição granulométrica. 2007.

ARABYARMOHAMMADI, H.; SALARIRAD, M. M.; BEHNAMFARD, A. **Characterization and Utilization of Clay-Based Construction and Demolition Wastes as Adsorbents for Zinc ( II ) Removal from Aqueous Solutions : an Equilibrium and Kinetic Study.** 2013.

BASERI, J. R.; PALANISAMY, P. N.; SIVA KUMAR, P. Adsorption of basic dyes from synthetic textile effluent by activated carbon prepared from *Thevetia peruviana*. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 19, n. 5, p. 311–321, 2011.

BAYRAK, Y.; UZGÖR, R. Removal of Remazol Black B Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption: Equilibrium and Thermodynamic Studies. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, n. 6, p. 828–833, 2013.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento.**, p. 1–179, 2000.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã.** 2016.

BORAH, D.; SENAPATI, K. Adsorption of Cd ( II ) from aqueous solution onto pyrite. v. 85, p. 1929–1934, 2006.

CABRAL, L. L. **Adsorção e dessorção de fósforo em solução aquosa, em cerâmica vermelha sem e com pré-ativação química e termoquímica,** 2019.

CAPUTO, H. **Mecânica dos solos e suas aplicações.** 1988.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 92–103, 2011.

CARNEIRO, A.P. et al. **Caracterização do entulho de Salvador visando à produção de agregado reciclado**. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBINETE COSNTRUÍDO, Salvador: ANTAC, 2000.

CONAMA. **Resolução N° 357**, 2005.

CONAMA. **Resolução N° 430**, 2011.

CONAMA. **Resolução N°307**, 2002.

CONCEIÇÃO, V.; FREIRE, F. B.; DE CARVALHO, K. Q. Tratamento de efluente têxtil sintético contendo corante azul índigo em reator UASB, seguido por adsorção em cerâmica de argila. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 35, n. 1, p. 53–58, 2013.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, Â. **MÉTODOS E TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA**. 2006.

DODDS, W. K. et al. Eutrophication of U. S. freshwaters: Analysis of potential economic damages. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 12–19, 2009.

DUBOC, E. et al. Panorama Atual da Produção de Carvão Vegetal no Brasil e no Cerrado. **Embraopa - Documentos 197**, p. 37, 2007.

GASPAR, A. T. F. DA SILVA. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003.

HONORATO, A. C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. **Reciclagem de resíduos da construção**., 2013.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G.; **remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. 2015.

JÚNIOR, R. F. V.; ABDALA; V. L.; GUIDOLINI; JANAINA F.; ALMEIDA; RAPHAEL F. **Ortofosfato como parâmetro indicador de qualidade da água em diferentes pontos de coleta na bacia do rio uberaba.** v. 6, n. 45, p. 39, 2010.

KADAM, A. A. et al. Low cost CaCl<sub>2</sub> pretreatment of sugarcane bagasse for enhancement of textile dyes adsorption and subsequent biodegradation of adsorbed dyes under solid state fermentation. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 276–284, 2013.

KOROISHI, É. T. et al. Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1185–1188, 2000.

KUNZ, A. et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LESSA, M. D. O. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto.** 2012.

LIMA, V. C.; LIMA, M. R. DE; MELO, V. F. **O solo no meio ambiente: Abordagem para Professores do Ensino Fundamental e Médio e Alunos do Ensino Médio.** 2007

LOUGHEED, T. **La paradoja del fósforo.** Salud Pública de México, v. 53, n. 5, p. 449–455, 2011.

LOURES, A. P. S.; CECON, P. R.; PEREIRA, O. G. **Remoção de fósforo em sistema de tratamento.** n. 31, p. 706–714, 2006.

MCCABE, WARREN L.; SMITH, JULIAN C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 1993.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto Estrutura, Propriedades e Materiais.** Ed.:PINI. 1994.

MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F.; BETIOLI, A. M. **Cinética de adsorção de azul de metileno por resíduos de cerâmica vermelha** Diana. v. 1, 2012.

MURANAKA, N. T.; POLIT, E. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado ( poa ) para tratamento de efluentes contendo fenol.** 2010.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1993.

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*, v. 59, p. 338–344, 2013.

OMWENE, P. I.; KOBYA, M. Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 34–51, 2018.

RAMIREZ, A. et al. Phosphate removal from water using a hybrid material in a fixed-bed column. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, n. July, p. 131–137, 2018.

RUTHVEN, D. M. **PRINCIPLES OF ADSORPTION AND ADSORPTION PROCESSES.** 1984.

SILVA, A. B. C.; ANDRADE, R. M. F.; FREIRE, B. F.; NAGALLI, A.; DE CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; KREUTZ, C. **Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção do corante têxtil Direct Blue de uma solução aquosa.** 2017.

SHIRZAD-SIBONI, M. et al. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1432–1437, 2014.

TEIXEIRA, P. C. **Manual de Métodos de Análise de Solo 3ª edição revista e ampliada.** 2017.

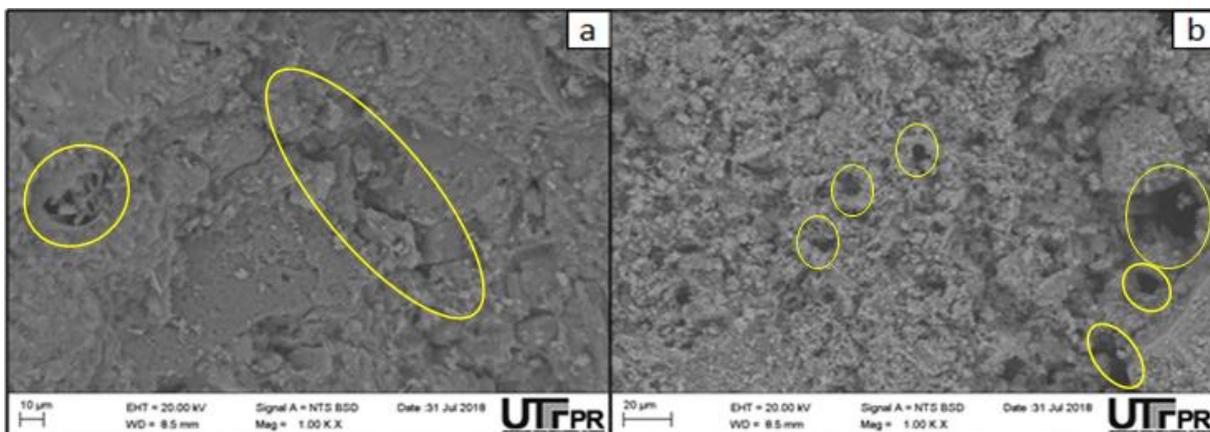
UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. UNEP 2011 Year Book. 2011.

VASQUES, V. et al. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino.** v. 29, n. 6, 2006.

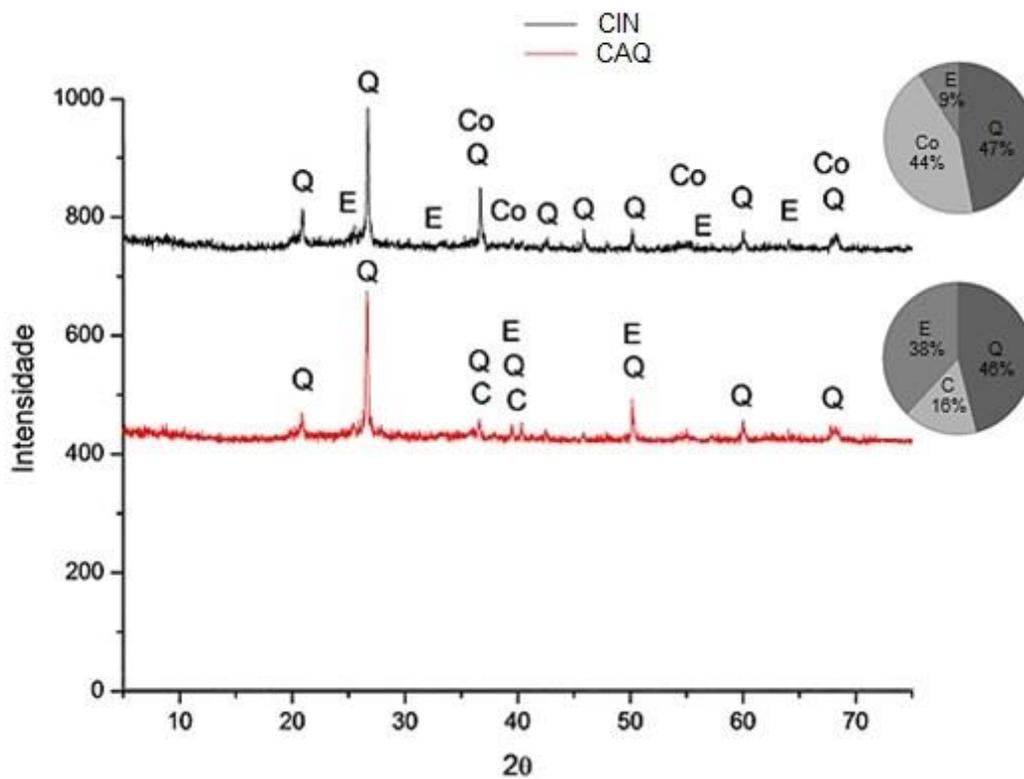
VIEIRA, M. D. S. **Bioquímica do fósforo.** p. 1–9, 2010.

WANG, D. et al. **Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 464, p. 277–284, 2016.

**ANEXO A -** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de CIN e CAQ, adaptado de Cabral (2019)



**Figura 1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de CIN e CAQ.  
Legenda: em a) refere-se a amostra de CIN e b) CAQ.**

**ANEXO B - Difractogramas das amostras de cerâmicas adaptadas de Cabral (2019)**

**Figura 2: Difractogramas das amostras de cerâmicas.**

**Legenda: Q é quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), C é calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), Co corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e E escolaita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).**

**ANEXO C - Gráfico da porosidade em % por diâmetro de poro obtida por Cabral (2019)**

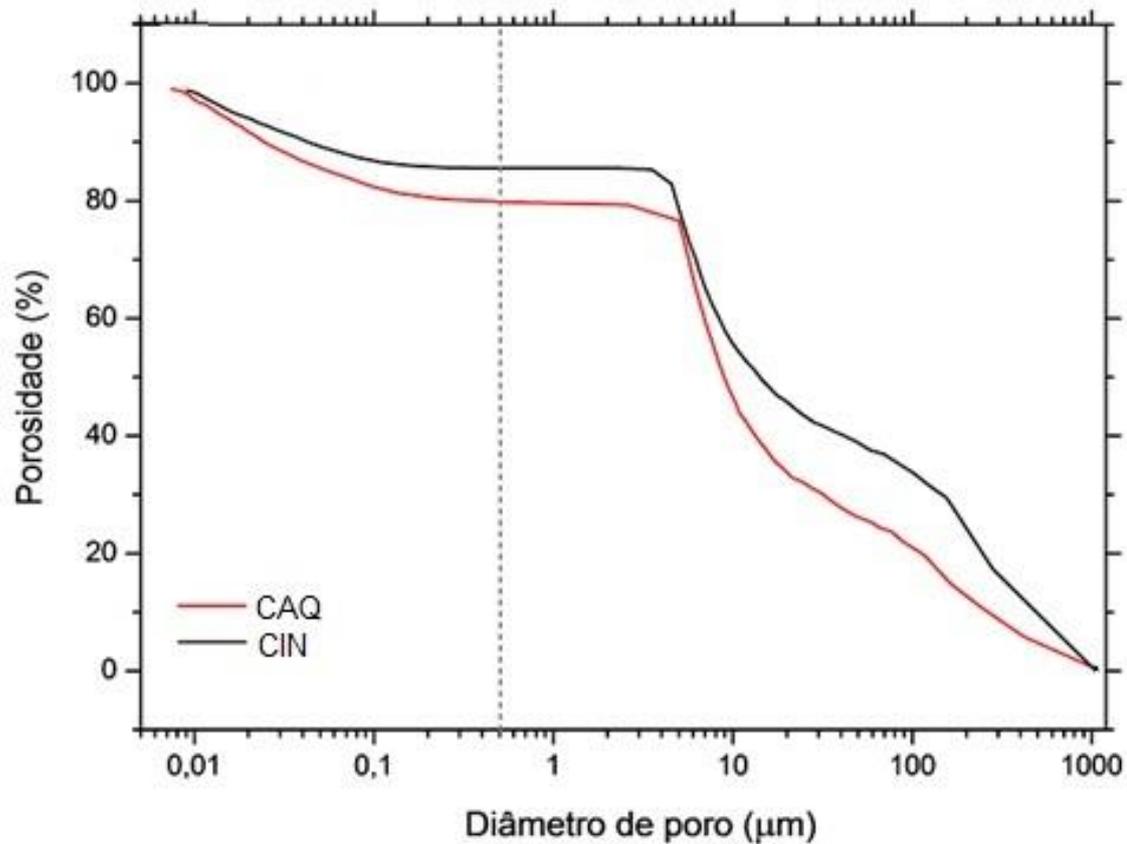
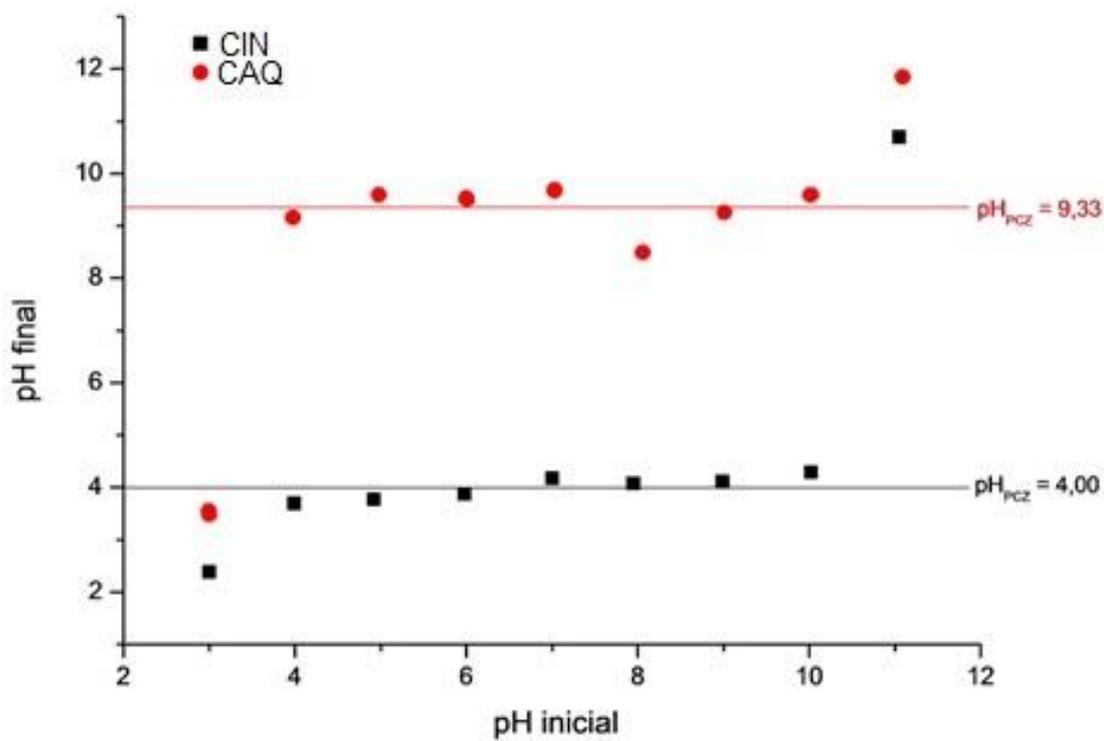


Figura 3: Gráfico da porosidade em % por diâmetro de poro.

**ANEXO D - Gráfico de resultados de  $pH_{pcz}$  para as amostras cerâmicas obtidas por Cabral (2019)**



**Figura 4: Resultados de  $pH_{pcz}$  para as amostras cerâmicas.**