

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**LUIZA LASCOSK**

**VALORIZAÇÃO DA CINZA INDUSTRIAL NA REMOÇÃO DA DIPIRONA SÓDICA  
E ESTUDO DE SUA REATIVIDADE EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND**

**PONTA GROSSA**

**2022**

**LUIZA LASCOSK**

**VALORIZAÇÃO DA CINZA INDUSTRIAL NA REMOÇÃO DA DIPIRONA SÓDICA  
E ESTUDO DE SUA REATIVIDADE EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND**

**Valuation of Industrial Ash in The Removal of Sodium Dipyrone and Study of  
Its Reactivity in Portland Cement Matrix**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Ponta Grossa

Orientadora: Juliana Martins Teixeira De Abreu Pietrobelli

Coorientador: Eduardo Pereira.

**PONTA GROSSA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Ponta Grossa**



LUIZA LASCOSK

**VALORIZAÇÃO DA CINZA INDUSTRIAL NA REMOÇÃO DA DIPIRONA SÓDICA E ESTUDO DE SUA REATIVIDADE EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 31 de Outubro de 2022

Dra. Juliana Martins Teixeira De Abreu Pietrobelli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Ramiro Jose Espinheira Martins, Doutorado - Instituto Politécnico de Bragança (Ipb)

Rodrigo Brackmann, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/10/2022.

*"O sucesso é a soma de pequenos  
esforços repetidos dia após dia"*

Robert Collier (1926)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir a realização deste trabalho e me guiar constantemente nos estudos.

Agradeço aos meus pais, Irineu e Regina, e à minha irmã Laura, por todo o amor, apoio e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos, pois sem vocês nada seria possível.

Gostaria de agradecer especialmente à minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli pela oportunidade, parceria, dedicação, ensinamentos, disponibilidade e confiança durante este período.

Ao meu coorientador Prof. Dr.<sup>o</sup>. Eduardo Pereira, pelas sugestões, disponibilidade e auxílio no desenvolvimento desta pesquisa.

À empresa que trabalho, Pervale Minerais do Brasil, especialmente à Daysi e ao Ricardo Predebon, que depositaram confiança em mim e em diversos momentos me apoiaram para que este estudo continuasse.

Aos meus colegas de laboratório e profissão, Mariane Hawerroth, Luan Rodrigues Real e Lucas Hirata por toda a ajuda e parceria durante este estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UTFPR-PG por todo auxílio prestado.

A UTFPR e a UEPG por ceder as instalações e os equipamentos necessários para a realização deste estudo; assim como ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C<sup>2</sup>MMA) e ao Laboratório de Ensaio Destrutivos e Não Destrutivos (LabENS) da UTFPR-PG; ao Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa (Lamap) da UTFPR-AP e ao C-LABMU - Complexo Multiusuário da UEPG.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Ramiro José Espinheira Martins e Prof. Dr. Rodrigo Brackmann pela gentileza em aceitar fazer parte deste processo avaliativo.

E a todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

## RESUMO

Este estudo teve como proposta avaliar a utilização de cinza industrial de cavaco de eucalipto na bioissorção da dipirona sódica e posterior estudo da reatividade das cinzas após bioissorção (CAB) em matriz de cimento Portland. Os ensaios de bioissorção foram conduzidos em batelada, avaliando os efeitos das condições operacionais: pH, temperatura, agitação e tempo de contato, além dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos. O bioissorvente, cinza que é resíduo industrial abundante, foi caracterizado a partir do ponto de carga zero (PCZ), da determinação do diâmetro médio das partículas e pela análise da área superficial do bioissorvente (BET). Para efeito de comparação, antes e após o processo de bioissorção, foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios x por energia dispersiva (EDS), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Em relação ao estudo da reatividade em matriz de cimento Portland (cinza industrial pós bioissorção da dipirona) nas propriedades das argamassas, a cinza foi caracterizada por meio das análises de massa específica, umidade, perda ao fogo e fluorescência de raios X. Para avaliar a pozolanicidade da cinza foi estudado seu comportamento pela difratometria de raios X (XRD), Chapelle modificado, índice de atividade pozolânica com cal e pelo índice de desempenho com cimento. Enquanto para o estudo das pastas de cimento foram realizadas análises de resistência a compressão, resistência a tração por compressão diametral, absorção por imersão e determinação da massa específica. A bioissorção teve melhor desempenho a 25 °C, 130 rpm, sem ajuste de pH, com remoção de 93,23% de dipirona comercial em solução aquosa. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais. O processo foi caracterizado como exotérmico e espontâneo a partir dos parâmetros de entalpia e energia livre de Gibbs, respectivamente, sinalizando que a bioissorção é favorável do ponto de vista termodinâmico. A energia de ativação de 24,017 kJ/mol evidenciou que a remoção ocorre por fisissorção e o valor positivo encontrado para a entropia ( $\Delta S^\circ = 59,07 \text{ J/K.mol}$ ) indica um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução. A composição química das cinzas e CAB, determinada pela análise de FRX, mostrou que há predominância do composto de óxido de cálcio (CaO) seguido de óxido de magnésio (MgO). Já a análise de DRX mostrou a presença de calcita, caulinita, magnetita, quartzo, óxido de ferro e óxido de cálcio, sem presença de halo amorfo. Nos testes que avaliaram a reatividade em matriz de cimento Portland das cinzas e CAB, como a resistência mínima no ID com cimento e de resistência mínima no IAP com cal, as mesmas não atingiram o limite mínimo para obter classificação de material pozolânico. Porém no estudo do efeito filer, utilizando-se das pastas de cimento, ambos os materiais apresentarem resultados favoráveis na substituição parcial do cimento na composição das argamassas, sendo a substituição de 10% ou 15% as melhores substituições. Enquadrando-se assim no contexto de economia circular, com a reutilização do resíduo de cinza de caldeira na bioissorção do fármaco dipirona sódica e posteriormente na substituição de cimento na composição das argamassas, devido ao efeito filer que apresentou.

**Palavras-chave:** resíduo; bioissorção; poluente emergente; cimento Portland; adições minerais; economia circular.

## ABSTRACT

This study aimed to evaluate the use of industrial ash from eucalyptus chips in the biosorption of sodium dipyrone and subsequent study of the reactivity of the ash after biosorption (AAB) in Portland cement matrix. Biosorption assays were carried out in batches, evaluating the effects of operating conditions: pH, temperature, agitation and contact time, in addition to kinetic and thermodynamic parameters. The biosorbent, ash which is an abundant industrial waste, was characterized from the point of zero charge (PCZ), the determination of the average diameter of the particles and the analysis of the surface area of the biosorbent (BET). For comparison purposes, before and after the biosorption process, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) were performed. Regarding the study of the reactivity in Portland cement matrix (industrial ash after dipyrone biosorption) on the properties of mortars, the ash was characterized through analyzes of specific mass, moisture, loss on fire and X-ray fluorescence. Ash pozzolanicity was studied by X-ray diffractometry (XRD), modified Chapelle, pozzolanic activity index with lime and performance index with cement. While for the study of cement pastes, analyzes of compressive strength, tensile strength by diametrical compression, immersion absorption and determination of the specific mass were performed. Biosorption performed better at 25 °C, 130 rpm, without pH adjustment, with 93.23% of commercial dipyrone removed in aqueous solution. The pseudo-second order kinetic model fitted better to the experimental data. The process was characterized as exothermic and spontaneous from the parameters of enthalpy and Gibbs free energy, respectively, indicating that the biosorption is favorable from a thermodynamic point of view. The activation energy of 24.017 kJ/mol showed that the removal occurs by physisorption and the positive value found for entropy ( $\Delta S^\circ = 59.07$  J/K.mol) indicates an increase in randomness at the solid/solution interface. The chemical composition of ash and AAB, determined by XRF analysis, showed a predominance of calcium oxide (CaO) followed by magnesium oxide (MgO). XRD analysis showed the presence of calcite, kaolinite, magnetite, quartz, iron oxide and calcium oxide, without the presence of amorphous halo. In tests that evaluated the reactivity in Portland cement matrix of ash and AAB, such as minimum strength in ID with cement and minimum strength in IAP with lime, they did not reach the minimum limit to obtain pozzolanic material classification. However, in the study of the filler effect, using cement pastes, both materials showed favorable results in the partial replacement of cement in the composition of mortars, with the replacement of 10% or 15% being the best replacements. Fitting in the context of a circular economy, with the reuse of boiler ash residue in the biosorption of the drug sodium dipyrone and later in the replacement of cement in the composition of the mortars, due to the filler effect it presented.

**Keywords:** biosorption; emerging pollutant; Portland cement; mineral additions; economy circular.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 - Objetivos do Desenvolvimento Sustentável.....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 2 - Principais práticas da Economia Circular nas indústrias brasileiras. .....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 3 - Principais rotas da contaminação por fármacos em ambientes aquáticos.....</b>	<b>25</b>
<b>Figura 4 - Fórmula estrutural da Dipirona Sódica. ....</b>	<b>27</b>
<b>Figura 5 - Processo da Biossorção. ....</b>	<b>29</b>
<b>Figura 6 - Exemplos de curvas de Isotermas de Adsorção.....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 8 - Prensa Elétrica Digital .....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 9 - Cinzas após secagem.....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 10 - Exemplos de Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 12 - MEV das cinzas industriais antes (a) e CAB (b). Ampliação de 200 vezes .....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 13 - Espectros obtidos via EDS para as cinzas industriais antes (a) e CAB (b).....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 14 - Mapeamento elementar por EDS das cinzas antes da biossorção..</b>	<b>68</b>
<b>Figura 15 - Mapeamento elementar por EDS – CAB.....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 16 - FTIR cinza industrial .....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 17 - FTIR CAB .....</b>	<b>71</b>
<b>Figura 18 - FTIR da cinza antes e CAB .....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 19 - FTIR dipirona sódica comercial .....</b>	<b>72</b>



## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1 - PCZ Cinza in natura</b> .....	61
<b>Gráfico 2 - Isotherma obtida pela fisissorção de N<sub>2</sub></b> .....	65
<b>Gráfico 3 - Curva de calibração da Dipirona padrão 98%</b> .....	74
<b>Gráfico 4 - Curva de calibração da Dipirona Comercial</b> .....	75
<b>Gráfico 5 - Influência do pH sobre a banda de absorção da Dipirona</b> .....	76
<b>Gráfico 6 - Influência da temperatura na remoção da Dipirona</b> .....	77
<b>Gráfico 7 - Influência da agitação na remoção da Dipirona</b> .....	78
<b>Gráfico 8 - Influência do pH na remoção da Dipirona</b> .....	79
<b>Gráfico 9 - Remoção da Dipirona Sódica em 25°C, 30°C e 45°C, solução comercial</b> .....	80
<b>Gráfico 10 - Ajuste linear dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda, na temperatura de 25°C</b> .....	81
<b>Gráfico 11 - Comparativo entre os modelos cinéticos e dados experimentais</b> .....	82
<b>Gráfico 12 - Remoção da Dipirona Sódica em 25°C, solução padrão</b> .....	83
<b>Gráfico 13 - Dados de equilíbrio de biossorção do dipirona sódica pelas cinzas industriais</b> .....	84
<b>Gráfico 14 - Termograma do cimento CII-F-32</b> .....	88
<b>Gráfico 15 - Difratoograma de raios-X do cimento CII-F-32</b> .....	89
<b>Gráfico 16 - Difratoograma de raios X da cinza in natura</b> .....	92
<b>Gráfico 17 - Difratoograma de raios X da CAB</b> .....	92
<b>Gráfico 18 - Difratoograma de raios X da cinza in natura da CAB</b> .....	93
<b>Gráfico 19 - Resultados de resistência à compressão obtidos no ensaio de IAP com cal e limite imposto pela NBR 12653 (ABNT, 2014)</b> .....	95
<b>Gráfico 20 - Resultados de resistência à compressão obtidos no ensaio de ID com cimento e limite imposto pela NBR 12653 (ABNT, 2014)</b> .....	96
<b>Gráfico 21 - Resultados de resistência à compressão - pasta de cimento</b> .....	98
<b>Gráfico 22 - Resultados de resistência à tração - pasta de cimento</b> .....	99
<b>Gráfico 23 - Resultados da massa específica - pasta de cimento</b> .....	100
<b>Gráfico 24 - Resultados de absorção por imersão - pasta de cimento</b> .....	101
<b>Gráfico 25 - Resultados do Índice de vazios - pasta de cimento</b> .....	101

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1 - Principais legislações a respeito dos fármacos no Brasil.....</b>	<b>26</b>
<b>Quadro 2 - Resumo dos ensaios de avaliação da pozolanicidade .....</b>	<b>103</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 - Limites das principais composições dos cimentos Portland .....</b>	<b>40</b>
<b>Tabela 2 - Classificação dos materiais pozolânicos .....</b>	<b>42</b>
<b>Tabela 3 - Exigências físicas e químicas para materiais pozolânicos .....</b>	<b>42</b>
<b>Tabela 4 - Quantidade de material utilizada, em massa, para 6 corpos de prova cilíndricos. ....</b>	<b>54</b>
<b>Tabela 5 - Quantidade de material utilizado para confecção das pastas de cimento.....</b>	<b>57</b>
<b>Tabela 6 - Frações mássicas e frações mássicas acumuladas da cinza industrial .....</b>	<b>62</b>
<b>Tabela 7 - Valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros. ....</b>	<b>63</b>
<b>Tabela 8 - Resultados obtidos via EDS para as cinzas antes e CAB .....</b>	<b>66</b>
<b>Tabela 9 - Parâmetros e coeficientes para o ajuste linear dos modelos cinéticos .....</b>	<b>82</b>
<b>Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da biossorção da dipirona sódica pelas cinzas industriais .....</b>	<b>85</b>
<b>Tabela 11 - Caracterização físico-química do cimento CII-F-32.....</b>	<b>87</b>
<b>Tabela 12 - Massa específica, umidade e perda ao fogo das cinzas .....</b>	<b>89</b>
<b>Tabela 13 - Resultados da composição química das cinzas antes e CAB .....</b>	<b>91</b>
<b>Tabela 14 - Resultados da composição química das cinzas antes e CAB .....</b>	<b>91</b>
<b>Tabela 15 - Resultados Chapelle Modificado.....</b>	<b>94</b>
<b>Tabela 16 - Resumo dos ensaios de avaliação da pasta de cimento .....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\alpha$	Taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$\beta$	Constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$C_e$	Concentração do íon no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_{eq}$	Concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_i$	Concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$D$	Diâmetro do corpo de prova (mm)
$\bar{D}_i$	Diâmetro médio entre as peneiras $i$ e $i - 1$ (mm)
$D_i$	Diâmetro da peneira $i$ (mm)
$D_{i-1}$	Diâmetro da peneira anterior à peneira $i$ (mm)
$\bar{D}_{ST}$	Diâmetro médio de Sauter
$\Delta G^\circ$	Variação da energia de Gibbs ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )
$\Delta H$	Variação de entalpia ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )
$\Delta S$	Variação de entropia ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$\Delta \varphi_i$	Fração mássica retida na peneira $i$ (g)
$E_a$	Energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$F$	Força máxima obtida no ensaio (N)
$F_C$	Fator de correção para o HCl com concentração de 0,1M
$f_c$	Resistência à compressão (MPa)
$f_{ct,sp}$	Resistência à tração por compressão diametral (MPa)
$k_A$	Constante de Arrhenius ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$K_d$	Constante de equilíbrio termodinâmico
$k_i$	Constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0,5}$ )
$k_1$	Constante do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_2$	Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$l$	Comprimento do corpo de prova (mm)
$M$	Massa total da amostra (g)
$m_i$	Massa retida sobre a peneira $i$ (g)
$m_s$	Massa seca do corpo de prova (g)
$m_{\text{sat}}$	Massa do corpo de prova no período avaliado (g)
$m_1$	Massa da amostra, antes da secagem (g)
$m_2$	Massa da amostra, após a secagem (g)
$P_0$	Massa do picnômetro seco e vazio (g)
$P_1$	Massa do picnômetro com a amostra (g)
$P_2$	Massa do picnômetro com a amostra e água (g)
$P_3$	Massa do picnômetro somente com água (g).
$q_{\text{eq}}$	Quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade de íons adsorvidos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio no tempo $t$
$R$	Constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$T$	Temperatura absoluta (K)
$t$	Tempo ( $\text{min}^{0,5}$ )
$U$	Umidade
$x$	Intersecção da reta com o eixo $q$
$\delta_{\text{poz}}$	Valor da massa específica do material pozolânico
$\delta_{\text{cal}}$	Valor da massa específica do hidróxido de cálcio P.A. utilizado no ensaio

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
CAB	Cinzas Após Biossorção
CLAE	Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho
CNI	Confederação Nacional da Indústria
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ETE	Estações de Tratamento de Esgoto
FTIR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
FRX	Fluorescência de Raios X
HCl	Ácido clorídrico
ICDD	International Centre for Diffraction Data
LabENS	Laboratório de Ensaios Destrutivos e Não Destrutivos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial Hidrogeniônico
PGRS	Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviço de Saúde
PCZ	Ponto de Carga Zero
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PSTA	Laboratório de Processos de Separação e Tecnologia Ambiental
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RSI	Resíduos Sólidos Industriais
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-VIS	Espectroscopia UV/visível

## LISTA DE ACRÔNIMOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CLABMU	Complexo Multiusuários da UEPG
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
NORMAN	Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	19
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	19
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	19
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
<b>3.1 Economia circular</b> .....	20
<b>3.2 Contaminantes de preocupação emergente</b> .....	23
3.2.1 Fármacos .....	24
3.2.1.1 Dipirona sódica .....	26
<b>3.3 Processos de tratamento de efluentes</b> .....	27
3.3.1 Biossorção .....	28
3.3.1.1 Biossorventes .....	30
3.3.1.1.1 Cinza industrial.....	30
<b>3.4 Cinética de adsorção</b> .....	31
3.4.1 Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem .....	32
3.4.2 Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem .....	33
3.4.3 Modelo de Elovich .....	34
3.4.4 Modelo de difusão intrapartícula .....	34
<b>3.5 Isotermas de adsorção</b> .....	35
<b>3.6 Termodinâmica de adsorção</b> .....	36
<b>3.7 Reatividade em matriz de cimento Portland</b> .....	38
3.7.1 Utilização da cinza industrial na construção civil.....	38
3.7.2 Argamassas cimentícias.....	39
3.7.3 Cimento Portland .....	40
3.7.4 Adições minerais .....	41
3.7.4.2 Fíler .....	42
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	44
<b>4.1 Preparo do biossorvente</b> .....	45
<b>4.2 Caracterização do biossorvente e da dipirona</b> .....	45
4.2.1 Ponto de carga zero (PCZ) .....	45
4.2.2 Determinação do diâmetro médio das partículas .....	46
4.2.3 Análise da área superficial do biossorvente (BET) .....	46
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	47
4.2.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) .....	47
4.2.6 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	47
<b>4.3 Curva de calibração e preparo da solução de dipirona</b> .....	47



<b>4.4 Testes operacionais</b> .....	48
4.4.1 Teste de influência de pH na banda de absorção da dipirona.....	48
4.4.2 Teste do efeito da temperatura.....	48
4.4.3 Teste de influência da agitação.....	48
4.4.4 Teste de influência do pH.....	49
<b>4.5 Teste cinético</b> .....	49
<b>4.6 Teste de equilíbrio</b> .....	49
<b>4.7 Testes termodinâmicos</b> .....	50
<b>4.8 Materiais utilizados nos testes</b> .....	50
<b>4.9 Preparo da cinza após a biossorção - CAB</b> .....	51
<b>4.10 Caracterização da adição</b> .....	51
4.10.1 Massa Específica.....	51
4.10.2 Umidade.....	51
4.10.3 Perda ao fogo.....	52
4.10.4 Fluorescência de Raios X - FRX.....	52
4.10.5 Difractometria de Raios X – DRX.....	53
4.10.6 Chappelle modificado.....	53
4.10.7 Índice de desempenho com cimento Portland.....	54
4.10.8 Índice de atividade pozolânica com cal.....	55
4.10.9 Estudo em pasta de cimento com adições.....	56
4.10.9.1 Resistência à compressão.....	57
4.10.9.2 Resistência à tração por compressão diametral.....	57
4.10.9.3 Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica.....	58
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	60
<b>5.1 Preparo do biossorvente</b> .....	60
<b>5.2 Caracterização do biossorvente e da dipirona sódica</b> .....	60
5.2.1 Ponto de carga zero (PCZ).....	60
5.2.2 Determinação do diâmetro médio das partículas.....	62
5.2.3 Análise da área superficial do biossorvente (BET).....	62
5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
5.2.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).....	66
5.2.6 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – cinzas.....	70
5.2.7 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – CAB.....	71
.....	72
5.2.8 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – dipirona sódica.....	72
.....	72
<b>5.3 Curva de calibração e preparo da solução de dipirona</b> .....	73
<b>5.4 Testes operacionais</b> .....	75

5.4.1 Teste de influência de pH na banda de absorção da dipirona .....	75
5.4.2 Teste de influência da temperatura .....	76
5.4.3 Teste de influência da agitação.....	77
5.4.4 Teste de influência do pH.....	78
<b>5.5 Teste cinético .....</b>	<b>79</b>
5.5.1 Modelos cinéticos .....	81
<b>5.6 Teste de equilíbrio.....</b>	<b>84</b>
<b>5.7 Testes termodinâmicos.....</b>	<b>85</b>
<b>5.8 Preparo da adição .....</b>	<b>87</b>
<b>5.9 Caracterização do cimento .....</b>	<b>87</b>
<b>5.10 Caracterização da adição .....</b>	<b>89</b>
5.10.1 Massa específica, umidade e perda ao fogo .....	89
5.10.2 Fluorescência de Raios X - FRX.....	90
5.10.3 Difractometria de Raios X – DRX .....	91
5.10.4 Chappelle modificado .....	94
5.10.6 Índice de desempenho com cimento Portland.....	96
5.10.7 Estudo em pasta de cimento com adições .....	97
5.10.7.1 Resistência à compressão .....	97
5.10.7.2 Resistência à tração por compressão diametral.....	98
5.10.7.3 Determinação da massa específica, Absorção por imersão e Índice de vazios.....	99
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>105</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>107</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>108</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atenção especial deve ser dada aos contaminantes de preocupação emergente e seus impactos, devendo ser constantemente estudados e monitorados para minimizar danos ao ecossistema global.

A Dipirona Sódica é um dos fármacos mais utilizados na automedicação (ARRAIS *et al.*, 2016) e, um dos medicamentos mais vendidos em suas diferentes composições e marcas (INTERFARMA, 2019), com isso é provável que após metabolizado, chegue às estações de tratamento e não seja removido e/ou tratado de forma correta.

A biossorção, processo alternativo no tratamento de efluentes, consiste na ligação de uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato a uma fase sólida – biossorvente (materiais sólidos de origem natural e seus derivados). A biossorção enquadra-se no âmbito das tecnologias limpas e pode se tornar uma alternativa viável para o tratamento de diversos poluentes emergentes.

A efetividade e viabilidade de aplicação do biossorvente estão relacionadas às características como a seletividade do material; estabilidade térmica e química; propriedades cinéticas e transporte favoráveis para sorção rápida; resistência mecânica; elevada capacidade de regeneração, baixo custo e abundância (SEADER *et al.*, 2010).

A cinza, resíduo oriundo da queima de biomassa em caldeiras industriais, tem potencial como biossorvente, pois é gerada em grandes quantidades e sua destinação gera custo para as indústrias.

O modelo econômico de produção circular propõe a regeneração do valor do capital e não apenas a extração desse valor, ou seja, busca o equilíbrio entre a economia e o meio ambiente, aliando a eficiência e a eficácia de todo o sistema produtivo (GONÇALVES; BARROSO, 2019).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de remoção do fármaco, dipirona sódica, aproveitando o resíduo industrial, cinza de cavaco de eucalipto, como biossorvente, bem como a determinação do potencial pozolânico do material, após a biossorção, para a utilização como adição em matrizes cimentícias. Alia-se neste estudo o conceito de Economia Circular para reforçar e impulsionar seus fundamentos no ambiente socioeconômico.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a utilização do resíduo industrial, cinza de caldeira, na bioadsorção da dipirona sódica com posterior estudo de sua reatividade em matriz de cimento Portland.

### **2.2 Objetivos específicos**

1. Determinar as características do bioadsorvente - cinza industrial – a partir das análises de ponto de carga zero, determinação do diâmetro médio das partículas e da Análise da área superficial do bioadsorvente (BET);
2. Analisar a influência do pH na banda de absorção da dipirona, temperatura, agitação e pH no processo de bioadsorção;
3. Determinar a cinética de adsorção a partir de modelos teóricos e obtenção dos parâmetros termodinâmicos associados ao processo de bioadsorção da dipirona comercial, em sistema batelada.
4. Caracterizar morfológica e quimicamente o material, antes e após a bioadsorção, por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
5. Avaliar as características das CAB a partir dos ensaios físico-químicos de massa específica, umidade, perda ao fogo, fluorescência de raios X, difratometria de raios X, Chapelle modificado, do índice de atividade pozolânica com cal e do índice de desempenho com cimento.
6. Avaliar as adições das cinzas após a bioadsorção em pasta de cimento, pelos ensaios de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral, absorção por imersão, índice de vazios e massa específica.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Economia circular

A economia circular é um conceito que surgiu na década de 1970, o qual pressupõe a ruptura do modelo econômico linear (extrair, transformar e descartar), amplamente aplicado, para a implantação de um modelo no qual todos os tipos de materiais são elaborados para circular de forma eficiente e serem recolocados na produção, sem perda da qualidade (AZEVEDO, 2015).

De acordo com Stahel (2016), a economia circular se destaca como uma possibilidade de implantação sustentável, através da transformação de bens que estão no final de sua vida útil em recursos para outros processos, fechando ciclos em ecossistemas industriais e minimizando resíduos, sendo então capaz de reutilizar o que for possível, reciclar o que não pode ser reutilizado, reparar o que está danificado e remanufaturar o que não pode ser reparado.

Segundo *Ellen Mac Arthur Foundation* (2017), a Economia Circular está fundamentada em três princípios: 1. Preservar o valor do capital natural, de modo a controlar estoques finitos e equilibrando os fluxos de recursos renováveis, estendendo a vida útil do produto; 2. Otimizar a produção de recursos, resultando no uso limitado, eficiente e reduzido de recursos primários, incluindo a coleta de resíduos, reciclagem de recursos, recuperação de energia e uso de energias renováveis; 3. Fomentar a eficácia do sistema, minimizando as externalidades negativas durante o ciclo de produção e consumo.

Desse modo, a economia circular propõe novas oportunidades de negócios, trabalho colaborativo, preservação e aumento do capital natural, além de contribuições significativas para a sustentabilidade social, econômica e ambiental, além de ultrapassar o âmbito e foco estrito das ações de gestão de resíduos e de reciclagem, visando uma ação mais ampla, “circulando” o mais eficientemente possível os produtos, componentes e materiais nos ciclos técnicos e/ou biológicos (MONTEIRO, 2018).

As práticas da Economia Circular, segundo Deloitte (2017), podem ser descritas como: **reciclagem**, o qual consiste no processamento de materiais para obter a mesma qualidade ou inferior de novos materiais (FIEP, 2019); **return**: que engloba o reaproveitar, reparar, recondicionar e remanufaturar (FIEP, 2019); **produção com eficiência de recursos**: consiste em utilizar os fluxos de resíduos

como fonte de recursos secundários e recuperar os resíduos para reutilização e reciclagem (OGTROP, 2021) e o **redesign**, que considera a perspectiva dos sistemas durante o processo de *design*, usando os materiais corretos, projetando o produto para uma vida útil prolongada e para uso futuro mais estendido (OGTROP, 2021).

Visando desenvolver modos de proteger o direito ao desenvolvimento para as gerações futuras, a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, chamada de ECO-92, se reuniu em 1992 e lançou a Agenda 21, a qual propôs promover, em escala global, um novo padrão de desenvolvimento por meio de 8 Objetivos de Desenvolvimento do Milênio. Após 20 anos da ECO-92 houve outro encontro para renovar o comprometimento com o desenvolvimento sustentável, conhecido como Rio+20 e com ele houve o lançamento da Agenda 2030, com 17 novos objetivos chamados de Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, os ODS.

Os ODS, apresentados na Figura 1, visam o equilíbrio dos três pilares do desenvolvimento sustentável (social, econômico e ambiental) e a relação interligada entre eles.

**Figura 1 - Objetivos do Desenvolvimento Sustentável.**



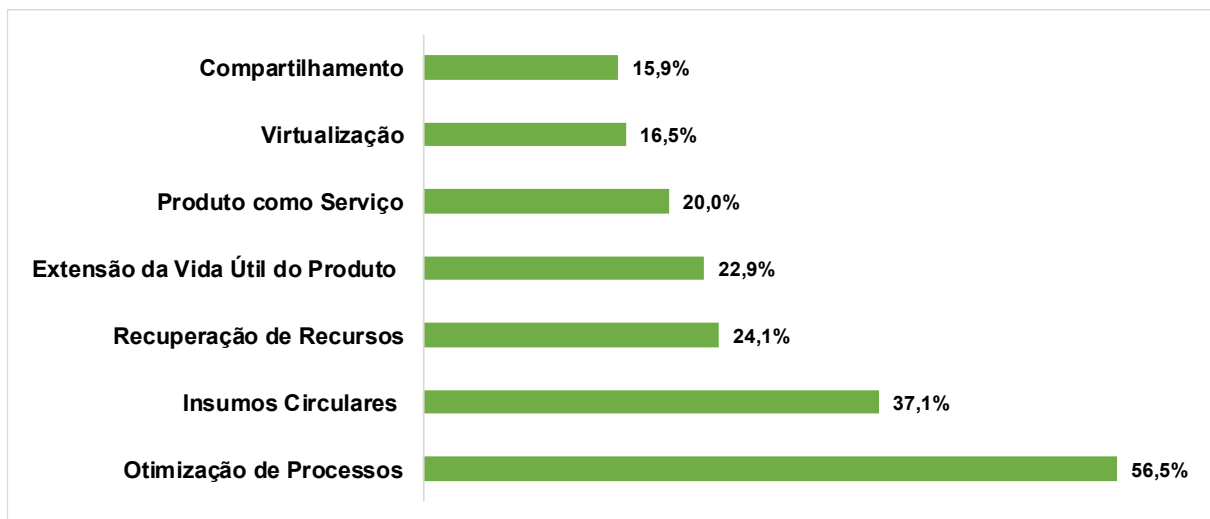
Fonte: adaptado do site da ONU, 2021.

Entre os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, destacam-se aqui o ODS 6 – Água Potável e Saneamento, que objetiva garantir a disponibilidade e gestão sustentável da água potável e do saneamento para todos; o ODS 9 – Indústria,

Inovação e Infraestrutura e o ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis, o qual propõe a gestão sustentável e o uso eficiente dos recursos naturais.

Dados mundiais da ONU de 2019, mostraram que apenas 10% das 92,8 bilhões de toneladas de minerais, combustíveis fósseis, metais e biomassa eram reutilizados em processos produtivos. Já no cenário brasileiro, em concordância com o ODS 12 supracitado, uma pesquisa da Confederação Nacional da Indústria (CNI) mostrou que cerca de 76,4% das indústrias desenvolvem algum tipo de economia circular, modalidade que engloba ações que visam o aumento da vida útil de produtos e materiais a partir do uso mais eficiente de recursos naturais. Algumas das principais práticas da Economia Circular, que são desenvolvidas nas indústrias brasileiras, estão representadas na Figura 2.

**Figura 2 - Principais práticas da Economia Circular nas indústrias brasileiras.**



Fonte: adaptada de CNI, 2019.

Com a otimização dos processos aliada à utilização de insumos circulares e a recuperação de recursos, têm-se, em essência a aplicação do consumo e produção responsáveis e a eficiência no uso da água, reduzindo a poluição e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos no meio ambiente. Assim é possível trabalhar de forma mais sustentada, contribuindo para alcançar os ODS.

### 3.2 Contaminantes de preocupação emergente

A Resolução 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 2009, define contaminação com o a existência de substâncias no solo, água e ar, provenientes das atividades humanas, em concentrações que venham a limitar o uso destes recursos naturais.

Dentro deste contexto encontram-se os poluentes emergentes, os quais são compostos químicos que não são comumente monitorados pelos tratamentos convencionais, mas que apresentam potencial de causar efeitos adversos ao meio ambiente e aos seres humanos, além de, não estarem inclusos na legislação (GEISSEN *et al.*, 2015; USGS, 2018).

O termo “emergente” é utilizado para se referir às preocupações atuais sobre o que estes poluentes podem ocasionar à saúde humana e às demais espécies, sendo então, utilizado para se referir às substâncias comumente usadas e àquelas provenientes de tecnologias novas.

São exemplos de tal categoria os fármacos, qualquer substância química componente de medicamentos (prescritos ou não), compostos polihalogenados, pesticidas, produtos de higiene pessoal, aditivos químicos, retardantes de chama, aditivos de gasolina, entre outros (ALVES *et al.*, 2018). Segundo NORMAN (Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances) (2018), mais de 1036 compostos foram classificados como poluentes emergentes.

Tais compostos apresentam características físico-químicas como alta polaridade, alta solubilidade em água e frequentemente apresentam baixa biodegradabilidade, sendo assim capazes de se inserir com facilidade nos recursos hídricos, mas que resultam numa difícil e custosa remoção pelo viés dos tratamentos convencionais (SAUCIER *et al.*, 2015). São vários os estudos que têm demonstrado que o tratamento convencional das estações de tratamento de esgoto (ETEs) não são eficientes na remoção dos poluentes emergentes, portanto, muitos desses contaminantes podem passar pelo processo de tratamento e chegar ao *meio* ambiente intactos (FARD; BARKDOLL, 2017; KAPELEWSKA *et al.*, 2017).

Os primeiros estudos sobre poluentes emergentes surgiram nas décadas de 1970 a 1990 sendo estudados, principalmente, os contaminantes em mananciais de água e efluentes como os pesticidas e intermediários químicos altamente tóxicos



(RHEINHEIMER, 2016). Conforme Richardson (1999), em sua revisão periódica publicada na *Water Analysis*, a partir de 1997 alguns estudos já se preocupavam em buscar a presença de poluentes em água potável. São estudos a respeito de pesticidas ácidos encontrados na água potável na Grécia (TSIPI *et al.*, 1998), dibenzodioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados encontrados tanto em água potável como nas águas superficiais na Rússia (MAYSTRENKO *et al.*, 1998) e mais de oitenta poluentes, incluindo hidrocarbonetos poliaromáticos, compostos orgânicos voláteis, pesticidas, metais e outros, encontrados em rios e sistemas de distribuição de águas na Coreia (CHUNG *et al.*, 1997).

No Brasil, as pesquisas relacionadas aos poluentes emergentes iniciaram-se em 1995 com os trabalhos de Lanchote e colaboradores, os quais estudaram pesticidas da classe das triazinas no Córrego Espreado localizado na região de Ribeirão Preto (SP). Stumpf e colaboradores estudaram a remoção de fármacos e hormônios em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), em 1997. Desde então, pesquisadores começaram a estudar a presença de poluentes emergentes nas diferentes matrizes aquáticas (esgoto, águas superficiais e subterrâneas, águas tratadas e envasadas para consumo humano) do Brasil (MONTAGNER *et al.*, 2017), como exemplo pode-se referenciar os estudos em águas de represa (SHIHOMATSU *et al.*, 2015) e em águas superficiais (CID *et al.*, 2019), dentre outros.

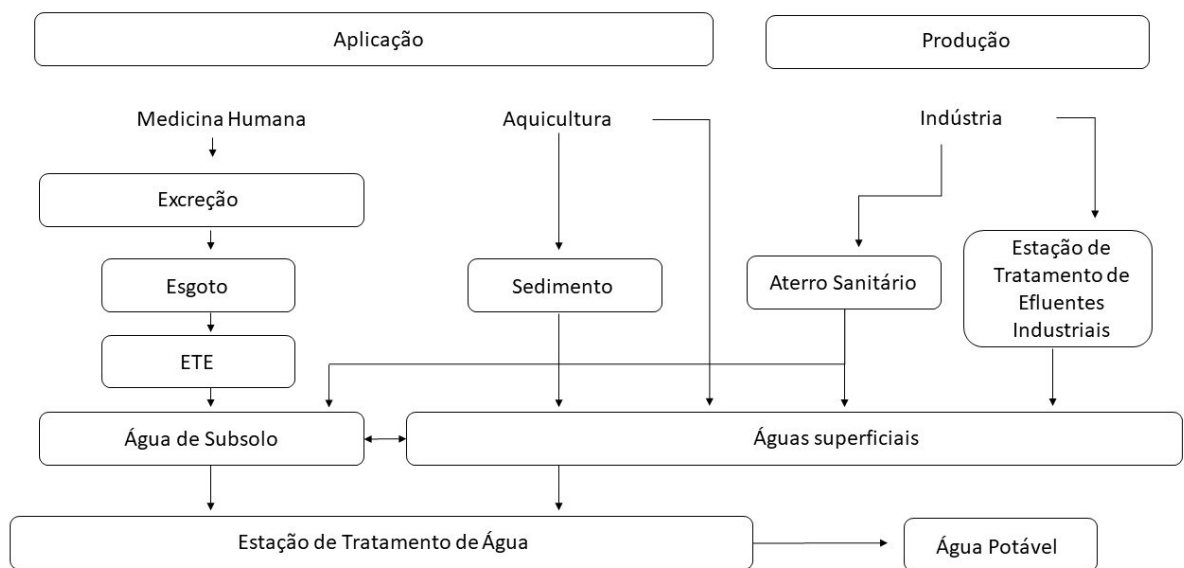
### 3.2.1 Fármacos

Fármacos são um grupo de substâncias químicas, orgânicas ou inorgânicas, desenvolvidos e utilizados com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos (AQUINO *et al.*, 2013). Geralmente, são desenvolvidos de forma a serem metabolizados pelo fígado ou rins por meio de reações químicas de hidroxilação, epoxidação, redução e hidrólise no qual os grupos funcionais são introduzidos ou transformados. Uma parcela não metabolizada do fármaco e seus metabólitos são posteriormente eliminados pela urina ou fezes, alcançando o sistema de esgoto e eventualmente as estações de tratamento de efluentes (BILA *et al.*, 2003; BEAUSSE, 2004). Apesar de muitos desses compostos serem estáveis, eles apresentam potencial de bioacumulação nos seres humanos, além de biomagnificação na fauna e flora afetadas (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015).

Os fármacos são exemplos de contaminantes emergentes e uma das classes mais investigadas por seus efeitos no meio ambiente; tal preocupação mostra-se agravada pelo grande consumo desses compostos (SHIHOMATSU *et al.*, 2015).

As principais rotas da contaminação por fármacos em ambientes aquáticos são mostradas na Figura 3.

**Figura 3 - Principais rotas da contaminação por fármacos em ambientes aquáticos.**



**Fonte: adaptado de BILA *et al.*, 2003.**

Os fármacos nem sempre são degradados e/ou tratados nas estações de tratamento de esgoto e assim são lançados nos corpos hídricos contaminando rios, lagos e até mesmo águas subterrâneas. Alguns estudos relatam a presença de compostos farmacológicos em rios (CAMPANHA *et al.*, 2014; CALDAS *et al.*, 2018), águas subterrâneas (RIBEIRO *et al.*, 2007; DA SILVA *et al.*, 2015) água potável (SOLANO *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2016) e estações de tratamento de efluentes (MARTINS *et al.*, 2008; QUEIROZ *et al.*, 2014).

Sabe-se que as águas superficiais enquadradas a partir da Classe 1, segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), podem receber efluentes líquidos e também constituírem mananciais de abastecimento público. Para essa classificação, a legislação exige apenas tratamento simplificado antes da distribuição, ou seja, a clarificação por meio de filtração e desinfecção. Ademais, a água que é distribuída à população brasileira é submetida a uma norma

de potabilidade limitada (Portaria GM/MS nº 888, 4 de maio de 2021) no que diz respeito aos padrões para os poluentes emergentes (SOARES; SOUZA, 2019).

Diante do aumento do uso dos fármacos de modo geral, o Ministério da Saúde criou o Comitê Nacional para o uso racional de Medicamentos, conforme a portaria nº 1555/07, que visa monitorar e melhorar a qualidade e a segurança na utilização de medicamentos (SEGUNDO, 2018). Em 2020 o governo federal, por meio do Ministério do Meio Ambiente, regulamentou o Decreto nº 10.388, de 5 de junho de 2020, que institui o sistema de logística reversa de medicamentos domiciliares vencidos ou em desuso, de uso humano, industrializados e manipulados, e de suas embalagens após o descarte pelos consumidores (BRASIL, 2020). Nesse sentido, tais ações visam regulamentar o descarte correto dos medicamentos e minimizar os danos que podem ser causados caso ocorra o descarte indevido.

No Quadro 1, estão apresentadas as principais legislações implementadas no Brasil a respeito dos fármacos.

**Quadro 1 - Principais legislações a respeito dos fármacos no Brasil.**

<b>Ação</b>	<b>Finalidades e Recomendações</b>
Lei Estadual 13.039	Laboratórios produtores assumem responsabilidade da destinação adequada a medicamentos com prazos de validade vencidos no Paraná (PARANÁ, 2001)
ANVISA RDC-306	Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviço de Saúde (PGRS) (BRASIL, 2004)
Portaria 1.555/07	Criação do comitê Nacional para a Promoção do Uso Racional de Medicamentos (Ministério da Saúde, 2007)
Lei Federal 12.305	Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010)
RDC nº17/2010	Estabelece as normas para as Boas Práticas de Fabricação de Medicamentos (BRASIL, 2010)
DECRETO Nº 10.388	Institui o sistema de logística reversa de medicamentos domiciliares vencidos ou em desuso, de uso humano, industrializados e manipulados, e de suas embalagens após o descarte pelos consumidores (BRASIL, 2020)

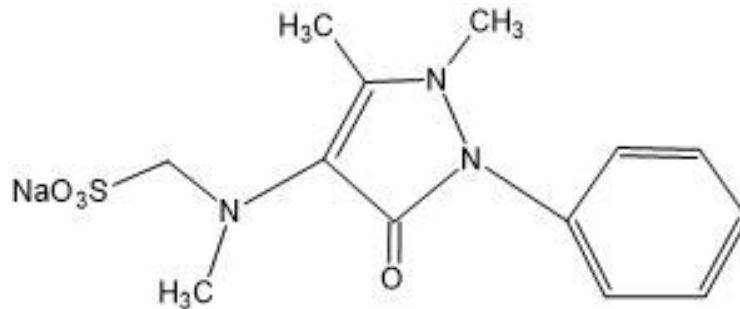
**Fonte: Adaptado de BORRELY et al., 2012.**

### 3.2.1.1 Dipirona sódica

A dipirona sódica ou metamizol é um pó branco e inodoro, solúvel em água e metanol. Possui a fórmula molecular  $C_{13}H_{16}N_3NaO_4S \cdot H_2O$  e massa molar de 351,35

g mol<sup>-1</sup>, conforme a Farmacopeia Brasileira, 6ª edição. Sua fórmula estrutural está representada na Figura 4.

**Figura 4 - Fórmula estrutural da Dipirona Sódica.**



**Fonte: Autoria própria – Software ChemSketch, 2021.**

Desde a sua introdução no mercado nacional, há mais de 70 anos, a dipirona tem sido amplamente utilizada em casos de dores em geral, tais como dor de cabeça, dente, ouvido, e até mesmo em casos de febre. É classificada como anti-inflamatório não esteroidal, que apresenta ação analgésica e antitérmica (FERNANDES *et al.*, 2012).

A dipirona, também vendida em associação com a orfenadrina, cafeína, e o paracetamol são os medicamentos mais encontrados nos estoques domiciliares e normalmente empregados para aliviar sintomas agudos menores ou autolimitados.

Estudos mostram que os analgésicos e os relaxantes musculares foram os grupos terapêuticos mais utilizados por automedicação, sendo a dipirona o fármaco mais consumido. No geral, a maioria dos medicamentos (65,5%) usados por automedicação foram classificados como isentos de prescrição (ARRAIS *et al.*, 2016).

A facilidade em se obter o medicamento, geralmente sem receita médica, impacta na problemática ambiental em pauta, uma vez que ocorrendo desperdício e, provavelmente, o descarte inadequado feito pela população, contribui para o fato da dipirona ser encontrada em rios e estações de tratamentos de efluentes.

### **3.3 Processos de tratamento de efluentes**

Sabe-se que a composição dos esgotos sanitários é de aproximadamente 99,9% de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, além de microrganismos (VON SPERLING, 1996). Dentre estes sólidos encontram-se

os fármacos provenientes de excreção metabólica após uso humano ou animal (MELO *et al.*, 2009).

A ocorrência destes contaminantes emergentes na água potável aumenta a discussão sobre a eficiência dos processos de tratamentos convencionais que são aplicados à água e aos efluentes (BOLONG *et al.*, 2009).

Os processos de tratamento que vêm sendo estudados e aplicados aos poluentes emergentes são os processos oxidativos avançados, como a ozonização, a fotocatalise, Fenton e Foto-Fenton, e a separação por membranas. Há também estudos sobre fitotratamento e osmose reversa, além da bioissorção, tema deste trabalho.

Alguns fármacos têm sido amplamente estudados por meio destas formas de tratamentos, tais como a amoxicilina por Fotocatalise Heterogênea (SONG *et al.*, 2016; WENG *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2015); por Fenton (HOMEM *et al.*, 2010; AY e KARGI, 2010) e por Ozonização (ANDREOZZI *et al.*, 2005). Há também estudos sobre o diclofenaco por Fotocatalise Heterogênea (MOREIRA *et al.*, 2015; MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2008), por Foto-Fenton (PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005) e por Membranas (SNYDER *et al.*, 2007), além de estudos sobre o paracetamol por Fotocatalise heterogênea (SHAKIR *et al.*, 2016; MOCTEZUMA *et al.*, 2012) e por Fotólise + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (FENG; ZHANG; LIU, 2015), assim como o estudo da degradação fotocatalítica de ibuprofeno usando dióxido de titânio (CAVALCANTI; BRAGA; MIRANDA, 2021), degradação de triclosan e 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina via sistema Fe/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/UV (FIDELIS, 2019), entre outros.

### 3.3.1 Bioissorção

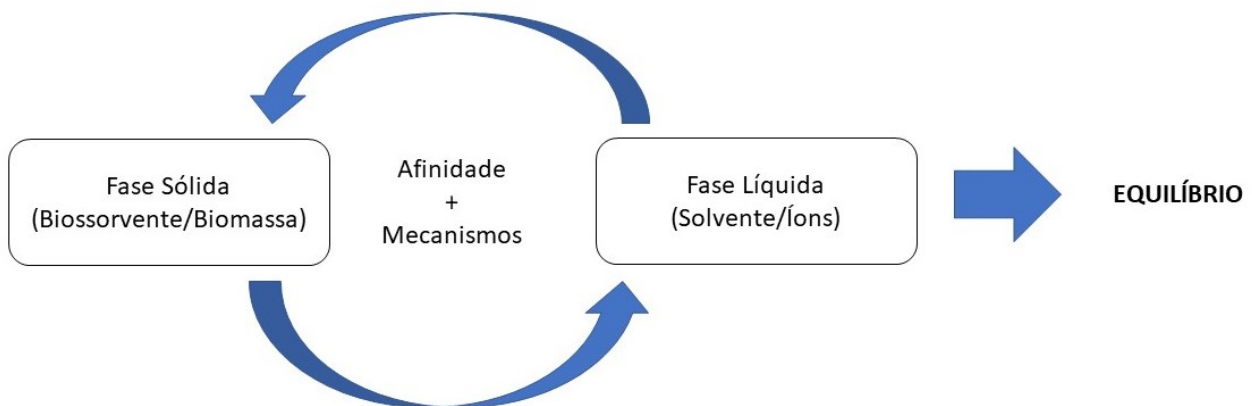
A bioissorção é um processo de separação que ocorre a partir da ligação de um poluente na fase fluida (adsorbato) a um material sólido de origem natural, o bioissorvente ou biomassa, a qual pode envolver uma combinação de mecanismos de transporte ativos e passivos, que incluem: adsorção física, adsorção química, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação (VOLESKY; HOLAN, 1995).

O processo da bioissorção é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorbato dissolvido em solução e a concentração do adsorbato presente no bioissorvente (concentração de equilíbrio) promovida pela saturação do adsorbato sobre o bioissorvente (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998).

A biossorção tem sido estudada para diferentes poluentes emergentes e de diversos modos, como no estudo termodinâmico de adsorção do diclofenaco de sódio utilizando o biossorvente de celulose (DA SILVA; DA SILVA, 2020); na biossorção de sulfametoxazol em bagaço de cana-de-açúcar (JESUS, 2016); na biossorção do chumbo e mercúrio pelas linhagens *C. metallidurans* (CH34) e *C. metallidurans* (CH34/PcM3) em meio aquoso (CONICELLI, 2017); na utilização do resíduo de chia como biossorvente para remoção do corante têxtil amarelo reativo B2R (DA SILVA; PIETROBELLI, 2019); biossorção de corante a partir do bagaço de malte (DA SILVA; ZANUTTO; PIETROBELLI, 2019); utilização da fibra de coco como adsorvente para a dessulfurização de combustíveis (NASCIMENTO *et al.*, 2019); entre outros.

O processo da biossorção está representado na Figura 5.

**Figura 5 - Processo da Biossorção.**



**Fonte: adaptação de PINO, 2005.**

Segundo El - Sayed (2013) a biossorção pode ser considerada de “baixo custo” se observada as seguintes condições do biossorvente: (i) abundância na natureza, (ii) exigência de menor ou nenhum tratamento prévio, (iii) considerado um desperdício material ou um subproduto de outras indústrias.

O sucesso da tecnologia de biossorção não depende apenas do potencial de biossorção, mas também do suprimento contínuo da biomassa para o processo (TSEZOS, 2001).

### 3.3.1.1 Biossorventes

Os biossorventes podem ser definidos como toda biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica) (BROOKS, 1998). Assim, pode-se considerar biossorvente os materiais que são abundantes na natureza e/ou que podem ser encontrados como subprodutos ou resíduos industriais (ARIEF *et al.*, 2008).

Alguns itens são avaliados para classificar os biossorventes como bons materiais para a biossorção, entre eles: ter baixo custo e poder ser reutilizável; a separação do biossorvente da solução deve ser prática; possuir uma boa seletividade e ser economicamente viável, dentre outros.

A efetividade de um biossorvente depende de parâmetros como pH da solução, tipo de metal, concentração do íon, concentração da biomassa, volume, temperatura, ocorrência de pré-tratamento físico ou químico da biomassa, presença de vários ligantes na solução, sistema operacional empregado e da composição do efluente (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1995; PINO; TOREM, 2011).

O emprego de resíduos industriais e agrícolas no tratamento de efluentes líquidos, principalmente como materiais biossorventes alternativos e de baixo custo, como é o caso das cinzas geradas nas caldeiras, é muitas vezes vantajoso, pois além de remover contaminantes de efluentes, reduz o impacto ambiental causado pela disposição do próprio resíduo (FAGUNDES, 2007).

#### 3.3.1.1.1 Cinza industrial

A cinza industrial, também chamada de cinza de biomassa, é o produto resultante da queima da biomassa quando ocorre combustão incompleta geralmente em caldeiras, visando a geração de energia. São incluídas nos resíduos sólidos industriais (RSI) e constituem uma das grandes preocupações ambientais no que diz respeito à destinação correta.

As indústrias utilizam diversos tipos de biomassa para a geração de energia, entre elas os cavacos de madeira de eucalipto, pinus, casca de arroz, milho e bagaço de cana de açúcar. A queima de biomassa é a principal matriz energética de vários setores industriais que utilizam caldeira para geração de energia. Dados divulgados em fevereiro de 2020 pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), apontaram que

em 2019 a matriz energética do Brasil utilizou 43,5% de biomassa, sendo responsável por 8,2% da energia elétrica consumida no país.

Os elementos que não são relevantes nas reações de combustão estão presentes de forma significativa nas cinzas, sendo compostos por materiais inorgânicos, como cálcio, magnésio, potássio, enxofre, entre outros (BRAND, 2007 e BORLINI *et al.*, 2005).

Em uma caldeira de biomassa, as cinzas são removidas do sistema de três diferentes formas: no cinzeiro da caldeira, retirando o material inorgânico denominado escória; nos retentores de cinzas (multiciclones, lavadores de gases, filtros de manga ou precipitadores eletrostáticos) retirando o material que apresenta ainda algum teor de carbono; e pela chaminé, através das emissões de material particulado (GIMENES, 2012).

Segundo Cacuro e Waldman (2015), as características das cinzas que são obtidas de biomassas diferentes ou de um mesmo tipo de biomassa, mas com parâmetros de queima diferenciados, podem sofrer uma variação o que conseqüentemente altera também sua eficiência nas diferentes aplicações.

Atualmente, uma das opções para a utilização da cinza industrial é na agricultura como adubo, uma vez que as mesmas possuem ação de corrigir o solo devido ao seu pH alcalino; outra opção é utilizar as cinzas como compostagem (DA COSTA *et al.*, 2019; MILOVANOVIĆ *et al.*, 2019), mas isso gera custos para as empresas. As cinzas também podem dar origem às cenosferas, materiais produzidos durante a incineração e compostos por uma mistura de óxidos metálicos, utilizadas principalmente como catalisadores (BLISSETT; ROWSON, 2012).

Outras formas de utilização das cinzas ocorrem na construção civil, como alternativa viável para substituição do agregado miúdo ou do cimento nas construções civil; e como adsorventes, sendo uma alternativa de baixo custo e ambientalmente correta para o tratamento de efluentes industriais (CACURO; WALDMAN, 2015). A proposta deste trabalho busca unir estas duas últimas aplicações apresentadas.

### **3.4 Cinética de adsorção**

A cinética de adsorção avalia a velocidade do processo de concentração do sorvato na superfície do adsorvente, sendo essa velocidade dependente de fatores



como: natureza, peso molecular, solubilidade do adsorvato, estrutura dos poros do sorvente e fatores como pH, temperatura e concentração da solução que contém espécies adsorvidas (MACIEL, 2012).

Para determinar a taxa de adsorção, a qual possui características físicas e químicas únicas relacionadas ao adsorvente, é possível utilizar-se de modelos cinéticos que são equações matemáticas que descrevem o processo. Alguns destes modelos destacam-se pela facilidade de interpretação e pela simplicidade, como é o caso do modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e o modelo de Difusão Intrapartícula (HO; MCKAY, 1999).

### 3.4.1 Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem

O Modelo de Pseudo-Primeira Ordem adota que a força motriz da adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, durante o tempo do processo, e a concentração da fase sólida no equilíbrio sendo que a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz (YANG; AL-DURI, 2005).

A Equação 1 expressa o modelo de Pseudo-Primeira Ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que:

$q_t$  = quantidade de íons adsorvidos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em tempos diferentes;

$q_e$  = quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ); e

$k_1$  = Constante do modelo de Pseudo-Primeira Ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Integrando-se a Equação 1 e aplicando-se as condições de contorno:  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , obtém-se a forma linear da Equação de Lagergren (Equação 2).

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \left( \frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (2)$$

A Equação 2 permite a construção gráfica para a obtenção da cinética de adsorção através de  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$ .

### 3.4.2 Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem

A equação de Pseudo-Segunda Ordem considera que no processo de adsorção existe a formação de forças de valência através de troca ou compartilhamento de elétrons entre moléculas do adsorvente e do adsorvato (D'ARAÚJO, 2017). Assim sendo, a velocidade de adsorção é controlada pela difusão externa e a resistência à transferência de massa é dada pela camada externa do sólido (PIETROBELLI, 2012).

A Equação 3 expressa o modelo de Pseudo-Segunda Ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando-se a Equação 3 e aplicando-se as condições de contorno:  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , obtém-se a Equação 4.

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

Linearizando-se a Equação 4, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Em que:

$k_2$  = Constante do modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  = quantidade de íons adsorvidos ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio;

$q_t$  = quantidade de íons adsorvidos ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio no tempo  $t$ .

Para a obtenção da curva característica e os parâmetros do modelo, plotam-se os dados obtidos experimentalmente e a partir do gráfico  $(t/q_e)$  versus  $t$ , obtém-se uma relação linear.

### 3.4.3 Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich tem sido amplamente utilizado na aplicação de processos de quimiossorção. Assim a equação é adequada para sistemas com superfícies heterogêneas de adsorção (WU; TSENG; JUANG, 2009).

Tem-se a equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta q_t} \quad (6)$$

A equação 6 pode ser integrada utilizando-se a condição de contorno inicial,  $q_t = 0$  quando  $t = 0$ , e assim obtém-se a equação 7.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

Em que:

$\alpha$  = taxa de adsorção inicial ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );

$\beta$  = constante de dessorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$q_t$  = quantidade de dipirona adsorvido por quantidade de material adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ;

$t$  = tempo.

### 3.4.4 Modelo de difusão intrapartícula

Neste modelo o processo de adsorção é dominado pela difusão interna através do transporte no poro ou na superfície, sendo que esse processo ocorre de forma mais lenta (WEBER; MORRIS, 1963).

A Equação 8 expressa o modelo de difusão intrapartícula:

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + x \quad (8)$$

Em que:

$k_i$  = constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0,5}$ ).

$x$  = intersecção da reta com o eixo  $q$ .

A difusão intrapartícula é aplicada a materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna altamente desenvolvida (BASIBUYUK; FORSTER, 2003).

### 3.5 Isotermas de adsorção

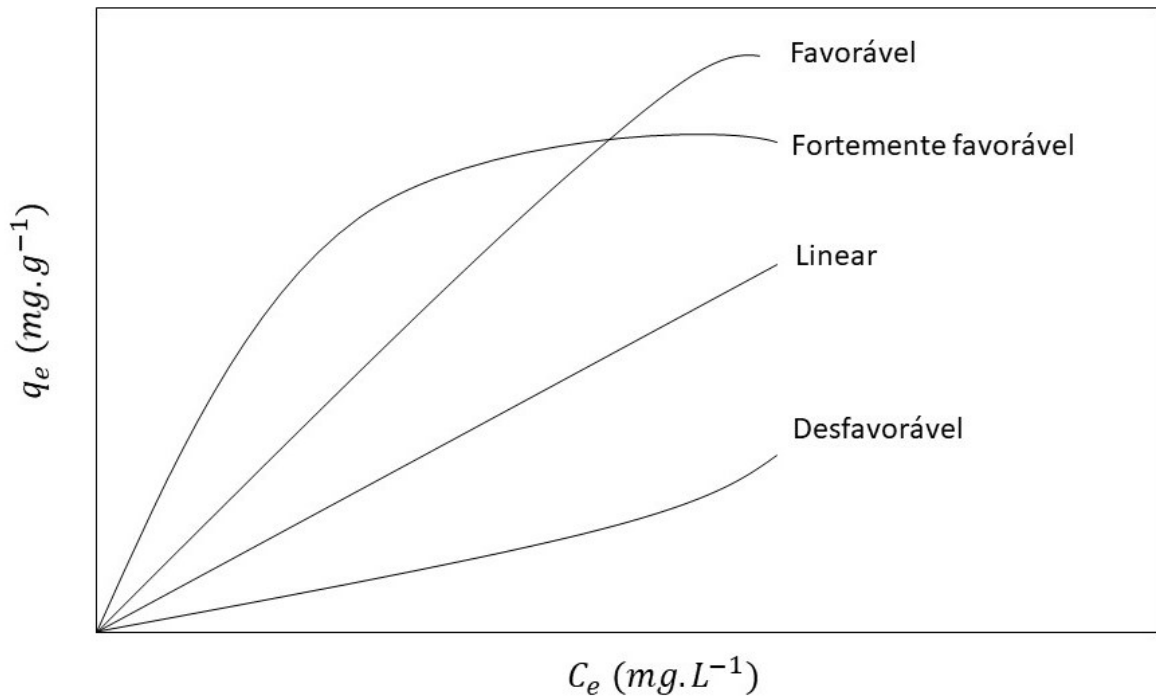
A adsorção de uma substância em fase fluida para a superfície de um sólido adsorvente, em um sistema específico, conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta substância entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. Com isso, a maneira mais comum de se apresentar esta distribuição é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de peso do adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída, em uma temperatura constante, obtendo-se assim as isotermas de adsorção (SLEKJO, 1985).

Para representar os dados de equilíbrio na biossorção, geralmente recorre-se ao tratamento dos dados utilizando-se as isotermas de adsorção, uma vez que a relação de equilíbrio é estabelecida apenas entre as espécies químicas inicialmente presentes no sistema. Assim, qualquer outro mecanismo que gere, por exemplo, a liberação de espécies químicas pelo biossorvente durante o processo não interfere na concentração dos compostos removidos (PIETROBELLI, 2012).

A construção de uma isoterma leva em consideração duas informações: a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (eixo  $y$ ) e a concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio (eixo  $x$ ). A obtenção destes dados é proveniente de uma série de ensaios, à temperatura constante, onde em diferentes soluções de concentrações iniciais variadas e conhecidas, em um determinado volume  $V$ , é adicionada uma determinada quantidade de adsorvente (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Alguns exemplos de curvas de Isotermas de Adsorção são apresentadas na Figura 6.

**Figura 6 - Exemplos de curvas de Isotermas de Adsorção.**



Fonte: adaptado de Geankoplis, 1993.

Existem modelos de isotermas de adsorção, tais como a Isoterma de Langmuir, Isoterma de Freundlich, Isoterma BET, entre outras, as quais são empregadas para tratamento dos dados obtidos experimentalmente.

### 3.6 Termodinâmica de adsorção

A partir da avaliação cinética em diferentes temperaturas pode-se determinar os parâmetros termodinâmicos, que definem as características do comportamento do processo de biossorção. Para isso, utilizam-se os conceitos da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e da entropia ( $\Delta S^\circ$ ).

A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$  (KJ/mol)) em um processo de adsorção pode ser expressa pela Equação 9.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (9)$$

Em que:

$K_c$  = constante de equilíbrio termodinâmico.

$T$  = temperatura absoluta (K);

$R$  = constante dos gases ideais (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

A energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indica a espontaneidade do processo. Quando  $\Delta G < 0$ , o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável, indicando que o adsorvato apresenta alta afinidade pelo sólido adsorvente (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016).

As variações de entalpia ( $\Delta H^\circ$  (KJ mol<sup>-1</sup>)) e de entropia ( $\Delta S^\circ$  (KJ/mol)) observadas no processo de adsorção podem ser relacionadas pela Equação 10:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

Combinando-se as Equações 9 e 10 tem-se a relação entre a variação da energia livre de Gibbs com as variações de entalpia e entropia do sistema (Equação 11), com a constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_d$ ):

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

Construindo-se o gráfico de  $\ln K_d$  versus  $1/T$  e relacionando os coeficientes lineares e angulares, pode-se determinar os valores de  $\Delta S$  e de  $\Delta H$ , respectivamente.

A determinação destes parâmetros permite avaliar se a adsorção representa um processo favorável do ponto de vista termodinâmico, verificando se o processo é espontâneo, endotérmico ou exotérmico e a afinidade do adsorvente/adsorvato (ALVES, 2013).

Pode-se também avaliar o nível de energia associado à interação entre adsorvato e biossorvente e determinar se um processo ocorre por adsorção física ou química por meio da velocidade que um poluente é removido em diferentes temperaturas. Para isso, utiliza-se da Equação de Arrhenius, a qual expressa a constante de velocidade em função da temperatura e permite determinar a energia de ativação (AKSU, 2001), conforme apresentado na Equação 12.

$$\ln(K) = \ln(k_A) - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Em que:

$E_a$  = energia de ativação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$k_A$  = constante de Arrhenius ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

$R$  = constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

$T$  = temperatura da solução (K).

Pode-se identificar a natureza da interação entre as espécies estudadas pela energia de ativação. Para  $E_a$  com valores entre 5 a 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  o processo é caracterizado como fisissorção, com interações físicas entre as partes. Já para valores de  $E_a$  entre 40 a 800  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ocorre a quimissorção, onde a energia de ligação é de natureza forte (AKSU; TEZER, 2005; JAIN; GOGATE, 2017).

### 3.7 Reatividade em matriz de cimento Portland

Pautando-se no conceito da Economia Circular que diz respeito à transformação dos bens que estão no final de sua vida útil em recursos para outros processos, fechando ciclos em ecossistemas industriais e minimizando resíduos é que se estudou a reatividade em matriz de cimento Portland das cinzas CAB.

#### 3.7.1 Utilização da cinza industrial na construção civil

A indústria da construção civil é uma das maiores consumidoras de matérias-primas naturais, chegando a consumir de 20% a 50% do total destes recursos. A utilização dos recursos naturais ocorre, principalmente, na produção de cimento e no beneficiamento de agregados, pedra britada e areia, visando à produção de compostos cimentícios, argamassas e concretos (MALTA; SILVA; GONÇALVES, 2013). A abertura de novas pedreiras e jazidas de exploração de agregados têm, atualmente, várias restrições, e aliado a problemas de disposição de alguns resíduos tornam a substituição de agregados naturais por agregados residuais uma alternativa interessante (NEVILLE, 2016).

Existe uma tendência de aproveitamento de diversos resíduos na construção civil, sendo do ponto de vista empresarial extremamente vantajoso, uma vez que esta ação reduz a necessidade de exploração de recursos naturais, consumo de energia e redução no volume de aterros sanitários. É necessário, contudo, realizar ensaios e

buscar dados que permitam o uso das alternativas com segurança e desempenho técnico adequado (REIS, 2019).

### 3.7.2 Argamassas cimentícias

Segundo a NBR 13281 (ABNT, 2001) pode-se definir argamassa como uma mistura homogênea de agregado(s) miúdo(s), aglomerante(s) inorgânico(s) (cimento e cal) e água, contendo ou não aditivos ou adições, com propriedades de aderência e endurecimento, podendo ser dosada em obra ou em instalação própria (argamassa industrializada).

As argamassas podem ser utilizadas para unir componentes de alvenaria, regularizar a absorção da base ou melhorar a aderência, corrigir imperfeições da base, cobrir e regularizar a superfície da base, unir componentes do acabamento decorativo e dar acabamento à superfície, além de possuir aspecto estético, dificultar a infiltração de água na edificação e impedir o crescimento de microrganismos (SILVA, 2008).

Dentre algumas de suas classificações, as argamassas podem ser utilizadas como argamassas de assentamento, as quais são aplicadas em elementos de alvenaria; as argamassas de revestimento, as quais podem ser utilizadas em muros, em estruturas de concreto armado ou em paredes.; as argamassas de fixação, também chamadas de argamassas colantes; as argamassas de recuperação e proteção; assim como a utilização de argamassas em concreto, as quais buscam maximizar o efeito da aderência química para obter melhores resultados.

Diversos estudos buscam analisar a eficiência da substituição de compostos cimentícios por resíduos nas argamassas, utilizando resíduo de borracha de pneu (KURZ *et al.*, 2018); resíduos de carvão vegetal (REIS, 2019); cinza de madeira de eucalipto (COUTO *et al.*, 2018); resíduo de placa cerâmica (FORMIGONI *et al.*, 2019), utilização de lamas de ETAR (GRABOWSKI, 2020), entre outros.

A proposta de emprego de resíduos em argamassas está atrelada ao fato de que a produção desse compósito extrapola a marca de milhões de toneladas por ano, consumindo um enorme volume de materiais naturais como agregados, assim como cimento e outros ligantes (MODOLO *et al.*, 2013).



### 3.7.3 Cimento Portland

O cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio, praticamente sem cal livre, que ao serem misturados com água, hidratam-se e produzem o endurecimento da massa, favorecendo elevada resistência mecânica.

Segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018), o cimento Portland é um ligante hidráulico obtido pela moagem de clínquer (material que resulta da calcinação de uma mistura de argila e calcário e que, depois de moagem, é o principal componente do cimento), ao qual se adiciona, durante a fabricação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e adições minerais nos teores estabelecidos".

O sulfato de cálcio, também chamado de gesso, é adicionado principalmente na forma de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), podendo ocorrer ainda como hemidrato ou bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) (CENTURIONE, 1999). As adições minerais podem ser do tipo cimentante, pozolânicas ou ainda inertes (Fíler). Na Tabela 1 são apresentados os limites das principais composições dos cimentos Portland conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018).

**Tabela 1 - Limites das principais composições dos cimentos Portland**

Designação do cimento Portland	Sigla	Composição (%)			
		Clínquer + gesso	Escória de alto forno	Pozolana	Fíler
Comum	CPI	95 - 100	0 - 5		
Composto com escória de alto forno	CP II - E	51 - 94	6 - 34	0	0 - 15
Composto com material pozolânico	CP II - Z	71 - 94	0	6 - 14	0 - 15
Composto com material carbonático	CP II - F	75 - 89	0	0	11 - 25
De alto Forno	CP III	25 - 65	35 - 75	0	0 - 10
Pozolânico	CP IV	45 - 85	0	15 - 50	0 - 10
De alta resistência inicial	CP V ARI	90 - 100	0	0	0 - 10

\* O cimento pode ser designado ainda RS (resistente a sulfatos), desde que atendidos critérios específicos da norma.

Fonte: Adaptado da NBR 16697 (ABNT, 2018).

### 3.7.4 Adições minerais

As adições podem ser definidas, segundo a NBR 11172 (ABNT, 1990), como “Produto de origem mineral adicionados aos cimentos, argamassas e concretos, com a finalidade de alterar suas características”. Assim, qualquer substância incrementada aos compostos cimentícios visa aumentar suas características de trabalhabilidade, de resistência e de durabilidade.

Com a finalidade de melhorar o comportamento dos materiais cimentícios utiliza-se algum tipo de adição mineral. No estado fresco as adições melhoram a consistência e a coesão da mistura, e no estado endurecido melhoram a resistência à compressão e à permeabilidade, devido não só ao efeito químico da reação pozolânica, mas também pelo efeito físico, através do preenchimento de poros (ANJOS, 2009).

#### 3.7.4.1 Adições minerais pozolânicas

As pozolanas são adições minerais reativas de composição silicosa ou sílico-aluminosa, que reagem com o hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento, dando origem ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H secundário) (MALHOTRA; MEHTA, 1996; DAL MOLIN, 2001). Como consequência deste processo, a microestrutura da matriz hidratada é alterada, em relação ao refinamento dos poros, o que incrementa, na maioria das vezes, a durabilidade das construções executadas com as pozolanas (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Pode-se dividir as pozolanas em três grupos, segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014) (Tabela 2). Esta norma também contempla os requisitos químicos e físicos que os materiais estudados devem apresentar para que possam ser classificados como pozolana (Tabela 3).

Tabela 2 - Classificação dos materiais pozolânicos

Classe	Descrição do material
N	Pozolanas naturais e artificiais, como materiais vulcânicos, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas
C	Cinza volante proveniente da queima de carvão mineral
E	Quaisquer pozolanas não contempladas nas classes N e C

Fonte: Adaptado da NBR 12653 (ABNT, 2014).

Tabela 3 - Exigências físicas e químicas para materiais pozolânicos

Exigências Físicas	Classe do Material		
	N	C	E
Material retido na peneira 45µm	<20%	<20%	<20%
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle	≥ 90%	≥ 90%	≥ 90%
Atividade pozolânica com cal aos sete dias	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa	≥ 6 MPa
Exigências químicas	Classe do Material		
	N	C	E
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO <sub>3</sub>	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade (%)	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo (%)	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis em Na <sub>2</sub> O	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5

Fonte: Adaptado da NBR 12653 (ABNT, 2014).

Diversos estudos e autores, como Metha e Monteiro (2008), apontam alguns materiais como sendo excelentes adições pozolânicas, pela sua alta reatividade, como é o caso da sílica ativa (COUTINHO, 1997), cinza volante (SILVA; ANDRADE, 2017), escória de alto forno (LITTLE, 1999), cinzas de casca de arroz, metacaulim (ROCHA, 2005), entre outros.

#### 3.7.4.2 Fíler

Segundo Dal Molin (2005), o fíler pode ser definido como um material finamente dividido sem atividade química, atuando no efeito físico de empacotamento granulométrico e agindo como pontos de nucleação para a hidratação dos grãos de cimento.

Dentre as propriedades destacadas do filler estão a trabalhabilidade, a massa específica, a permeabilidade e a tendência à fissuração (NEVILLE, 1995). Além dos efeitos de preenchimento ocasionados pela utilização de fillers, esses materiais podem interagir quimicamente através de sua reatividade, muitas vezes baixa, e da aceleração da cinética da hidratação, ocasionada pelo efeito da nucleação (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007; TAYLOR, 1997).

Deste modo, o foco do presente estudo pautou-se em duas etapas: Parte I (relacionada ao estudo da biossorção) e Parte II (caracterização do novo resíduo gerado e estudo da sua reatividade em matriz cimentícia).

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo serão abordados os procedimentos experimentais utilizados ao longo do estudo. Para tal foram utilizados o Laboratório de Operações Unitárias, Laboratório de Química Instrumental, Laboratório de Processos de Separação e Tecnologia Ambiental (PSTA) e o Laboratório de Ensaio Destrutivos e Não Destrutivos localizados (LabENS) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa; assim como o C-LABMU - Complexo Multiusuários da UEPG e o Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (Lamap).

As etapas ocorreram segundo o fluxograma abaixo (Figura 7).

**Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.**



Fonte: Autoria própria, 2022.

## I. BIOSSORÇÃO

### 4.1 Preparo do biossorvente

A cinza industrial de caldeira, proveniente da queima do cavaco de eucalipto, utilizada neste trabalho foi doada por uma indústria localizada na região dos Campos Gerais. Foi realizado a secagem do material à temperatura de 30°C em estufa com circulação de ar (SL 102 – SOLAB), até sua massa ficar constante, para garantir a ausência de umidade.

### 4.2 Caracterização do biossorvente e da dipirona

As caracterizações do biossorvente foram realizadas por meio do Ponto de carga zero (PCZ), da determinação do diâmetro médio das partículas e da Análise da área superficial do biossorvente (BET) para o material antes do processo de biossorção. Para comparação posterior do material foram realizadas as análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX) antes e após o processo de biossorção. Realizou-se também a análise de Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a dipirona sódica comercial utilizada.

#### 4.2.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O Ponto de Carga Zero (PCZ) foi determinado para avaliar a carga superficial do biossorvente. Utilizou-se amostras contendo 50 mL de solução de cloreto de sódio 0,01 mol L<sup>-1</sup> com pH ajustado entre 1 a 12 partir da adição de alíquotas de ácido e base concentrados (HCl e NaOH), juntamente com 0,15 g de cinza industrial. As amostras foram mantidas por 24 h em incubadora com agitação rotativa (Tecnal, TE-240) a 130 rpm e 30 °C. Após este período, foi realizada a determinação do pH.

#### 4.2.2 Determinação do diâmetro médio das partículas

O tamanho médio das partículas utilizadas nos ensaios foi avaliado utilizando-se aproximadamente 200 g de cinza industrial, com posterior peneiramento em agitador eletromagnético, em triplicata, pelo tempo de 10 minutos. Foram utilizadas as peneiras vibratórias com abertura de 170, 200, 250, 270, 325 e 400 mesh.

A definição de diâmetro médio de Sauter ( $\bar{D}_{ST}$ ) foi utilizada para determinar o tamanho médio das partículas das cinzas, conforme a Equação 13.

$$\bar{D}_{ST} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta\varphi_i}{D_i}} \quad (13)$$

Em que:

$\bar{D}_i$  = diâmetro médio entre as peneiras  $i$  e  $i - 1$  (mm); calculado pela Equação 14.

$$\bar{D}_i = \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \quad (14)$$

$\Delta\varphi_i$  = fração mássica retida na peneira  $i$ , calculado pela Equação 15.

$$\Delta\varphi_i = \frac{m_i}{M} \quad (15)$$

Sendo  $m_i$  a massa retida sobre a peneira  $i$  (g),  $M$  a massa total da amostra (g),  $D_i$  o diâmetro da peneira  $i$  (mm) e  $D_{i-1}$  o diâmetro da peneira anterior à peneira  $i$  (mm).

#### 4.2.3 Análise da área superficial do bioissorvente (BET)

O ensaio de área específica das cinzas industriais, *in natura*, foi realizado pelo método de fisissorção de nitrogênio com o equipamento Quantachrome, Novatouch (versão 1.22) localizado no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (Lamap).

Num primeiro momento as amostras foram aquecidas a 75 °C por 5 h, sob vácuo para a retirada de umidade e outras impurezas superficiais. Em seguida, as amostras foram mantidas em banho térmico de N<sub>2</sub> líquido (77,35 K) para obter as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> gasoso.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização das amostras utilizou-se o microscópio eletrônico (Tescan, Vega 3 LMU). As amostras foram preparadas pela deposição de uma fina camada de ouro e paládio sobre a sua superfície. As micrografias foram obtidas a uma voltagem de 20 kV e ampliação de 200 vezes.

#### 4.2.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

Os resultados da Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) também foram obtidos por meio do microscópio eletrônico Tescan, Vega 3 LMU. As análises realizaram-se nas cinzas antes e após o processo de biossorção, com aumento de 500 vezes.

#### 4.2.6 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A amostra de cinza industrial foi analisada através de FTIR, no Espectrofotômetro Infravermelho FTIR, modelo IRPrestige-21 com acessório de refletância difusa, DRS-8000/ Shimadzu. O modo de análise foi % Transmittância, Número de scans: 64, Resolução (cm<sup>-1</sup>): 4, Intervalo mínimo (cm<sup>-1</sup>): 400, Intervalo máximo (cm<sup>-1</sup>): 4000, por meio de pastilhas prensadas com KBr a fim de determinar os grupos funcionais no material analisado.

### 4.3 Curva de calibração e preparo da solução de dipirona

Foram obtidas duas curvas de calibração, uma utilizando a Dipirona Sódica padrão (Metamizole Sodium Hydrate ≥ 98% – Sigma Aldrich) e outra utilizando a Dipirona Sódica comercial (*Novalgina 1g*), ambas com faixa de concentração do



produto de 10 a 60 mg L<sup>-1</sup> e leitura de absorvância em 290 nm no cromatógrafo líquido de alto desempenho – CLAE. A definição do comprimento foi dada conforme teste prévio realizado no espectrofotômetro UV-VIS, na faixa espectral de 190 a 500 nm, utilizando-se a mesma concentração da fase móvel do cromatógrafo. Deste modo foi construída a relação linear entre as concentrações e áreas observadas.

As soluções aquosas foram preparadas a partir da dissolução da dipirona em água destilada, com observação do pH da solução.

#### 4.4 Testes operacionais

Um conjunto de ensaios foi realizado para determinar as melhores condições operacionais a serem utilizadas nos testes subsequentes, teste cinético e teste de equilíbrio. Esses testes foram realizados utilizando amostras comerciais de Dipirona Sódica 1g, da marca *Novalgina 1g* (laboratório SANOFI).

##### 4.4.1 Teste de influência de pH na banda de absorção da dipirona

Para verificar a interferência do pH nas análises das soluções foram preparadas amostras contendo 50 mL de solução de dipirona a 50 mg L<sup>-1</sup> com o pH ajustado nas faixas de 1 a 13, em duplicata. As amostras foram centrifugadas, e na sequência analisadas no espectrofotômetro na faixa de 190 a 500 nm para verificar se houve deslocamento da banda de absorção da dipirona.

##### 4.4.2 Teste do efeito da temperatura

Foram preparadas amostras, em triplicata, contendo 50 mL de solução de dipirona a 50 mg L<sup>-1</sup> com o pH 7,0. O teste foi realizado nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, com duração de 6 horas e agitação de 130 rpm em incubadora de agitação rotativa. A leitura das amostras foi realizada, após processo de centrifugação, no Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho – CLAE.

##### 4.4.3 Teste de influência da agitação

Para a realização deste teste, as amostras consistiram em 0,5 g das cinzas industriais em 50 mL da solução de dipirona com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e pH de

7,0. Foi utilizada a incubadora de agitação rotativa, durante 6 h, com agitação de 65 e 130 rpm. A análise das amostras foi realizada, após processo de centrifugação, no CLAE.

#### 4.4.4 Teste de influência do pH

O teste de influência do pH foi realizado visando encontrar o pH de maior remoção de dipirona no meio aquoso, utilizando as cinzas industriais. Foram preparadas amostras, em triplicata, com 0,5g das cinzas industriais, em 50 mL da solução de dipirona com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. O ajuste do pH foi realizado utilizando soluções concentradas de HCl e NaOH nas faixas de 1 a 13 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13); não foi possível alcançar o pH 14,0 de forma estável. Posteriormente as amostras foram acondicionadas em incubadora de agitação rotativa, durante 6 h, com agitação de 130 rpm. Após esse processo as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 rpm para análise no CLAE.

#### 4.5 Teste cinético

O teste cinético foi realizado para verificar o tempo necessário para atingir o equilíbrio do sistema. Este foi realizado nas melhores condições definidas a partir dos testes operacionais realizados anteriormente.

O método consistiu na adição de 0,5 g das cinzas industriais em 50 mL da solução de dipirona com concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup>.

As amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, entre 0 a 1440 min (24h) que posteriormente foram centrifugadas e analisadas no CLAE. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelo ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Elovich e de difusão intrapartícula aos dados experimentais.

#### 4.6 Teste de equilíbrio

A partir da variação da concentração inicial da dipirona é possível avaliar o equilíbrio de bioadsorção. A relação entre as grandezas do equilíbrio da quantidade de dipirona na fase sólida ( $q_e$ ) e na fase líquida ( $C_e$ ) gera as isotermas de equilíbrio.

Foram preparadas amostras contendo 0,5 g de cinza industrial em 50 mL de solução aquosa de dipirona com concentrações entre 10 e 500 mg L<sup>-1</sup> (10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500 mg L<sup>-1</sup>) com o valor real de pH. As amostras foram mantidas na incubadora com agitação rotativa em 25°C, com velocidade de 130 rpm, pelo tempo de equilíbrio que foi obtido a partir do teste cinético.

#### 4.7 Testes termodinâmicos

Para compreender melhor o mecanismo pelo qual o processo de bioadsorção ocorre e para verificar a questão da afinidade entre adsorvato e bioadsorvente é que se determinaram os parâmetros termodinâmicos, sendo eles: a energia de ativação ( $E_a$ ), a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) pelas Equações 9 a 12.

#### II. REATIVIDADE EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND

Visando utilizar as cinzas, após o processo de bioadsorção, como possível adição mineral em argamassas, foram realizados testes físico-químicos e testes para estudar sua reatividade em matriz de cimento Portland.

#### 4.8 Materiais utilizados nos testes

Os materiais que foram utilizados para os testes foram:

- *Cimento Portland CP II F – ARI ou Cimento Portland de Alta Resistência Inicial*: tem diversas possibilidades de aplicação e por isso é um dos cimentos mais utilizados no Brasil. Suas propriedades atendem desde estruturas em concreto armado até argamassas de assentamento e revestimento.
- *Agregado Miúdo*: areia normal brasileira produzida pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas).
- *Adição Mineral*: cinza industrial de caldeira in natura e CAB;
- *Água*: potável, disponível na rede de abastecimento onde se realizou o estudo;
- *Hidróxido de cálcio P.A*: teor mínimo de 95 %;
- *Aditivo plastificante Superflow – 1180 (Mc-Bauchemie)*: seguindo as recomendações da NBR 11768 (ABNT, 2019).

## 4.9 Preparo da cinza após a bioissorção - CAB

A cinza utilizada nos testes de bioissorção foi separada, após a centrifugação, seca a 30 °C em estufa com circulação e renovação de ar (Solab, SL 102), durante 3 h, para posterior utilização nos testes de caracterização como adição mineral.

## 4.10 Caracterização da adição

### 4.10.1 Massa Específica

Para a análise de massa específica foi utilizado o método adaptado da NBR 16605 (ABNT, 2017), e utilizado o picnômetro. Após as medições, aplicou-se a Equação 16 para o cálculo dos resultados.

$$\text{Massa específica} = \frac{P_1 - P_0}{(P_3 - P_0) - (P_2 - P_1)} \quad (16)$$

Em que:

$P_0$  = massa do picnômetro seco e vazio (g);

$P_1$  = massa do picnômetro com a amostra (g);

$P_2$  = massa do picnômetro com a amostra e água (g);

$P_3$  = massa do picnômetro somente com água (g).

### 4.10.2 Umidade

Para determinação da umidade (U) utilizou-se a metodologia sugerida pela norma Mercosul NM 24 (ABNT, 2002), a qual consiste em manter 1 g da cinza industrial em estufa à  $105 \pm 5$  °C, durante 30 minutos iniciais, e com leituras de massa posteriores a cada 10 minutos até obter massa constante.

A porcentagem de umidade do material é obtida pela Equação 17.

$$U = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (17)$$

Em que:

$U$  = umidade da amostra, em porcentagem;

$m_1$  = massa da amostra, antes da secagem, em gramas;

$m_2$  = massa da amostra, após a secagem, em gramas.

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014) a umidade de materiais pozolânicos deve ser menor ou igual a 3%.

#### 4.10.3 Perda ao fogo

Para o ensaio de perda ao fogo utilizou-se o método número 1 da Norma Mercosul NM 18 (ABNT, 2012). Pesou-se 1g da cinza *in natura* e CAB e as mesmas foram mantidas na mufla, em temperatura entre 900 a 1000 °C durante 50 minutos.

Caracteriza-se o material como pozolânico de classe N quando a perda ao fogo é menor ou igual a 20% e como material pozolânico das classes C e E quando o resultado é menor ou igual a 6%, segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014).

Para calcular a porcentagem de perda ao fogo utilizou-se a Equação 18.

$$PF = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \times 100 \quad (18)$$

Em que:

$m_1$  = massa do cadinho mais a massa de amostra ensaiada, em gramas;

$m_2$  = massa do cadinho mais a amostra, após a calcinação, em gramas;

$m$  = massa de amostra utilizada no ensaio, em gramas;

#### 4.10.4 Fluorescência de Raios X - FRX

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica que permite identificar e quantificar os elementos químicos presentes em uma amostra.

A caracterização química quantitativa e qualitativa da cinza industrial foi feita com o auxílio do espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) com o método espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX). Utilizou-se o espectrômetro

modelo Rigaku ZSX Primus II, instalado no CLABMU - Complexo Multiusuários da UEPG.

A amostra utilizada foi separada na peneira de abertura 0,075 mm.

#### 4.10.5 Difractometria de Raios X – DRX

A difratometria de raios X (DRX) consiste na emissão de feixes de raios X utilizando a rede cristalina do material em estudo para difratá-los.

O ensaio de DRX foi realizado em um difratômetro Rigaku Ultima IV, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG e teve preparação das pastilhas realizada com prensagem manual no porta-amostra. O passo adotado no ensaio foi de  $0,02^\circ$  e tempo por passo de 1 s, o intervalo de varredura entre  $5^\circ$  e  $75^\circ$  ( $2\theta$ ). Utilizou-se a radiação Cu-K $\alpha$  (40 kV, 30 mA) e uma fenda divergente de  $1^\circ$ .

Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação por meio de comparação com os padrões difratométricos fornecidos pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

#### 4.10.6 Chapelle modificado

O método Chapelle modificado tem por objetivo a determinação de atividade pozolânica de materiais por meio do teor de hidróxido de cálcio fixado.

Conforme a NBR 15895 (ABNT, 2010) foi utilizado 1g da amostra juntamente com 2g de CaO (calcinado do CaCO<sub>3</sub>) e adicionado água isenta de CO<sub>2</sub>, homogeneizado e colocado em banho-maria à temperatura de  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ , por  $16 \pm 1\text{h}$ . Após este processo o material foi resfriado em água à temperatura ambiente, adicionado sacarose (240 g L<sup>-1</sup>), e agitado durante 15 minutos. Fez-se a filtração com o auxílio do papel-filtro e posterior titulação com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando fenolftaleína (1 g L<sup>-1</sup>) como indicador.

Para calcular o índice de atividade pozolânica ( $I_{Ca(OH)_2}$ ), utilizou-se a Equação 19:

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{m_2} \times 1,32 \quad (19)$$

Em que:

$m_2$  = massa de material pozolânico, em g;

$V_2$  = volume de HCl 0,1M consumido com a amostra, em mL;

$V_3$  = volume de HCl 0,1M consumido no ensaio em branco, em mL;

$F_c$  = fator de correção para o HCl com concentração de 0,1M;

1,32 = relação molecular  $Ca(OH)_2/CaO$ .

#### 4.10.7 Índice de desempenho com cimento Portland

Para a determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland aos 28 dias seguiu-se a NBR 5752 (ABNT, 2014). A norma orienta a confecção de 6 corpos de prova cilíndricos, de 50 x 100 mm para a adição das CAB (Argamassa B) e 6 corpos de prova como referência, sem adição (Argamassa A).

As quantidades de material utilizadas estão contidas na Tabela 4, sendo estas de acordo com os valores contidos na norma mencionada acima.

**Tabela 4 - Quantidade de material utilizada, em massa, para 6 corpos de prova cilíndricos.**

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
Cimento Portland CP II F	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Material Pozolânico (CAB)	-	156 ± 0,2
Areia normal	1872,0	1872,0
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2
Aditivo superplastificante	-	Se necessário

Fonte: Adaptado da NBR 5752 (ABNT, 2014).

A areia utilizada foi composta de 4 frações de  $468,0 \pm 0,3\text{g}$  cada (fração grossa, fração média grossa, fração média fina e fração fina), diferindo-se entre si pela granulometria, compondo o total de  $1872,0\text{ g}$ .

Para o rompimento dos corpos de prova foi utilizada a prensa elétrica digital com capacidade de  $1000\text{ kN}$ , instalada no Departamento de Engenharia Civil da UEPG, mostrada na Figura 8.

**Figura 8 - Prensa Elétrica Digital**



Fonte: Autoria própria, 2021.

#### 4.10.8 Índice de atividade pozolânica com cal

O teste para avaliar o Índice de Atividade Pozolânica com cal (IAP) foi norteado pela NBR 5751 (ABNT, 2012). Assim, como recomendação, moldaram-se os corpos de prova cilíndricos, de  $50 \times 100\text{ mm}$  para a adição de cinzas CAB e os corpos de prova como referência, sem adição.

As quantidades de material utilizados, segundo a NBR 7215 (ABNT, 2014), foram de:

- Hidróxido de cálcio P.A:  $104\text{g}$ ;
- Areia normal:  $234\text{g}$  de cada uma das quatro frações;



- Água: a quantidade de água para a mistura deve corresponder ao Índice de Consistência de  $225 \pm 5$  mm;
- Material pozolânico (m) (CAB): calculado pela Equação 20:

$$m = 2 \cdot \frac{\delta_{poz}}{\delta_{cal}} \cdot 104 \quad (20)$$

Em que:

$\delta_{poz}$  = valor da massa específica do material pozolânico em ensaio;

$\delta_{cal}$  = valor da massa específica do hidróxido de cálcio P.A. utilizado no ensaio.  
Observação: Pode-se adotar o valor de massa específica do hidróxido de cálcio fornecido pelo fabricante.

A metodologia utilizada para a moldagem dos corpos de prova seguiu a NBR 7215 (ABNR, 2014).

Para o rompimento dos corpos de prova foi utilizado a mesma prensa elétrica digital com capacidade de 1000 kN, instalada no Departamento de Engenharia Civil da UEPG, mostrada na Figura 8 referenciada anteriormente.

#### 4.10.9 Estudo em pasta de cimento com adições

Para este estudo foram moldados corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento Portland de 20 x 50 mm, conforme procedimento de mistura e moldagem adaptado da norma NBR 7215 (ABNT, 2019), sendo moldadas 10 repetições por tratamento para cada uma das 4 substituições (5%, 10%, 15% e 20%) das cinzas *in natura* e das CAB, e mais 10 corpos de prova de referência (sem substituição das cinzas), totalizando 90 corpos de prova.

Após serem moldados, os corpos de prova permaneceram nos moldes por 24h, em condições laboratoriais, selados com papel filme. Após este período, as amostras foram retiradas dos moldes e submersas em água saturada com cal até o momento das rupturas.

Conforme o teor de pasta em cada argamassa, dosada em relação ao volume de argamassa, a tabela a seguir, Tabela 5, apresenta o consumo de materiais para dosagem das pastas de cimento.

**Tabela 5 - Quantidade de material utilizado para confecção das pastas de cimento.**

% Substituição	In natura (g)		CAB (g)		Água <sup>1</sup> (g)
	Cinzas	Cimento	Cinzas	Cimento	
Referência	0,00	500,00	0,00	500,00	160,7
5	18,97	481,03	19,22	480,78	
10	37,93	462,07	38,45	461,55	
15	56,90	443,10	57,67	442,33	
20	75,86	424,14	76,90	423,10	
<b>Total</b>	189,66	1810,34	192,24	1807,76	

**Fonte: Autoria própria, 2021.**

1. A quantidade de água utilizada pautou-se na substituição com maior porcentagem de adição (20%) para atingir o mesmo Índice de Consistência, calculado anteriormente.

#### 4.10.9.1 Resistência à compressão

Utilizando-se 4 corpos de prova para cada porcentagem de substituição das cinzas *in natura* e CAB realizou-se o ensaio de resistência à compressão, seguindo a norma NBR 7215 (ABNT, 2019).

O ensaio de resistência à compressão foi realizado com o auxílio da máquina de compressão universal EMIC / Linha DL-30000, localizada no Laboratório de Ensaio Destrutivos e Não Destrutivos localizados (LabENS) – Departamento de Engenharia Mecânica, na UTFPR Ponta Grossa.

#### 4.10.9.2 Resistência à tração por compressão diametral

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral consistiu em comprimir os corpos de prova cilíndricos ao longo do plano axial, com o auxílio da prensa, definido por geratrizes diametralmente opostas, coincidente com o eixo de aplicação de carga.

O resultado foi calculado pela Equação 21, segundo a norma NBR 7222 (ABNT, 2010).

$$f_{ct,sp} = \frac{2.F}{\pi.D.l} \quad (21)$$

Em que:

$f_{ct,sp}$  = resistência à tração por compressão diametral, em megapascals (MPa);

$F$  = força máxima obtida no ensaio, em Newtons (N);

$D$  = diâmetro do corpo de prova, em milímetros (mm);

$l$  = comprimento do corpo de prova, em milímetros (mm).

Este ensaio também foi realizado com o auxílio da máquina de compressão universal EMIC / Linha DL-30000, localizada no Laboratório de Ensaio Destrutivos e Não Destrutivos localizados (LabENS), na UTFPR Ponta Grossa.

#### 4.10.9.3 Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica

O objetivo do teste de absorção de água por imersão é avaliar e determinar a permeabilidade dos corpos de prova com e sem a adição das cinzas industriais. Com os dados obtidos neste ensaio também é possível obter os valores de índice de vazios. Os ensaios de absorção e índice de vazios são adaptados da norma NBR 9778 (ABNT, 2005), enquanto a análise de massa específica é uma adaptação da NBR 16605 (ABNT, 2017).

Para calcular a absorção de água por imersão utiliza-se a Equação 22:

$$Absorção = \frac{M_s - M_{sat}}{M_s} \times 100 \quad (22)$$

Para calcular o índice de vazios utilizou-se a Equação 23:

$$Índice de vazios = \frac{M_s}{M_i} \times 100 \quad (23)$$

Em que:

$M_{sat}$  = massa do corpo de prova saturado (g);

$M_s$  = massa do corpo de prova seco em estufa (g);

$M_i$  = massa do corpo de prova saturado, imerso em água (g).

Para a análise de massa específica foi utilizado o método adaptado da NBR 16605 (ABNT, 2017), e utilizado o picnômetro. Após as medições, aplicou-se a Equação 24 para o cálculo dos resultados.

$$\text{Massa específica} = \frac{P_1 - P_0}{(P_3 - P_0) - (P_2 - P_1)} \quad (24)$$

Em que:

$P_0$  = massa do picnômetro seco e vazio (g);

$P_1$  = massa do picnômetro com a amostra (g);

$P_2$  = massa do picnômetro com a amostra e água (g);

$P_3$  = massa do picnômetro somente com água (g).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### I. BIOSSORÇÃO

#### 5.1 Preparo do biossorvente

Após a secagem da cinza (Figura 9) a 30°C, em estufa com circulação de ar (SL 102 – SOLAB) para garantir a ausência de umidade, pôde-se utilizar a mesma para os testes subsequentes.

**Figura 9 - Cinzas após secagem**



Fonte: Autoria própria, 2021.

#### 5.2 Caracterização do biossorvente e da dipirona sódica

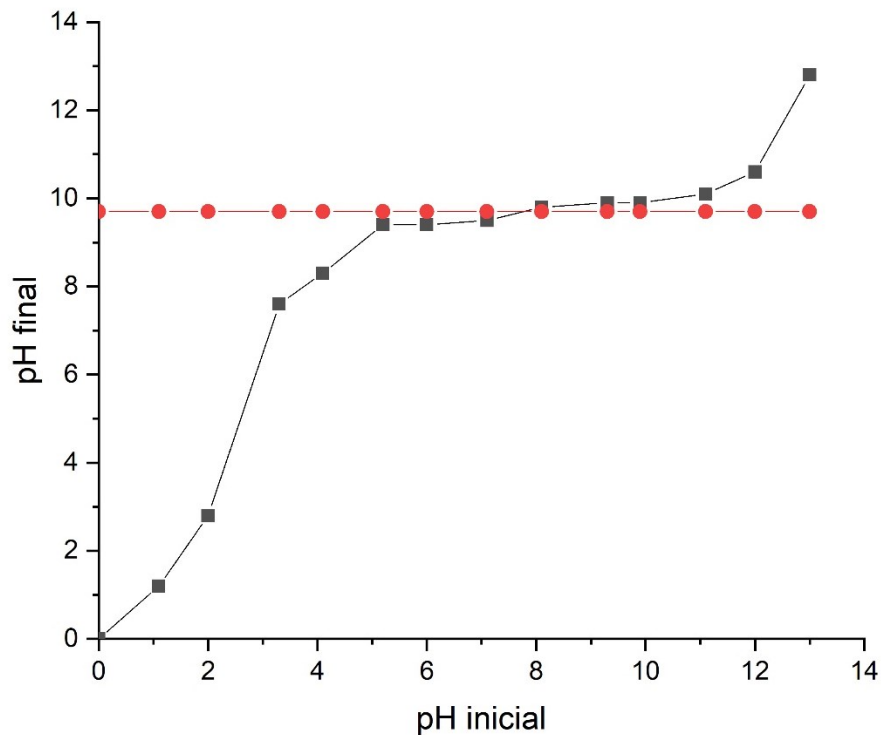
##### 5.2.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. O PCZ de adsorventes depende de vários fatores como natureza da cristalinidade, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, temperatura, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de íons  $H^+$  e  $OH^-$ , entre outros (FUNGARO; BORRELY, 2012).

O pH do biossorvente, juntamente com o pH da solução, permite prever o sinal da carga superficial do adsorvente, sendo que, a carga será positiva se  $\text{pH} < \text{PCZ}$  favorecendo a adsorção de ânions e será negativa se  $\text{pH} > \text{PCZ}$  favorecendo a adsorção de cátions (APPEL *et al.*, 2003, MITTAL *et al.*, 2006).

Para analisar o PCZ da cinza industrial verificou-se o pH inicial e final, após processo de agitação a 130 rpm e 30°C. Os resultados estão no Gráfico 1.

**Gráfico 1 - PCZ Cinza *in natura***



Fonte: Autoria própria, 2021.

Analisando-se os dados, observa-se que o PCZ determinado para a cinza industrial foi de aproximadamente 10,00. Por meio de testes de pH determinou-se o valor de pH de 7,30 para a solução de dipirona sódica e pH de 11,96 para a solução de dipirona sódica com a cinza industrial.

Com estes dados pode-se observar que o  $\text{pH} > \text{PCZ}$ , o que indica que o sólido adsorvente é carregado negativamente na solução, e que poderá interagir com espécies positivamente carregadas (SILVA, 2012).

### 5.2.2 Determinação do diâmetro médio das partículas

Os resultados referentes à análise granulométrica da cinza industrial após a secagem seguem na Tabela 6. Para esta análise considerou-se o lote de cinzas recebido sem prévia separação.

**Tabela 6 - Frações mássicas e frações mássicas acumuladas da cinza industrial**

Peneira (mesh)	$D_i$ (mm)	$\overline{D}_i$ (mm)	$\Delta\phi$	$\Delta\phi$ (%)
170	0,089	-	0,308	30,79
200	0,075	0,082	0,125	12,50
250	0,063	0,069	0,087	8,72
270	0,053	0,058	0,064	6,42
325	0,045	0,049	0,244	24,42
400	0,038	0,0415	0,134	13,40
Fundo	-	-	0,037	3,67

**Fonte: Autoria própria, 2021.**

Observa-se que 30,79% de material ficou retido na peneira de malha #170 (0,089 mm). Para as partículas menores, 24,42% ficaram retidas na peneira de malha #325 e 13,40% na peneira de #400, que juntas compõem 37,82% da amostra.

Utilizando-se da fórmula para o cálculo do diâmetro médio de Sauter (Equação 14), tem-se que o diâmetro médio da partícula da cinza industrial é de 0,100 mm. Oro (2014) determinou um diâmetro médio de Sauter de 0,0986 mm ao caracterizar cinza de cavaco de madeira.

Nos estudos seguintes de bioissorção, assim como para as análises de pozolanicidade da CAB, e seguindo as normas utilizadas na Engenharia Civil, optou-se por utilizar a cinza industrial com diâmetro inferior à 0,075 mm – separadas na peneira de mesh 200.

### 5.2.3 Análise da área superficial do bioissorvente (BET)

A análise BET pode determinar as seguintes propriedades morfológicas das cinzas industriais: área específica ( $S_{BET}$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ). Tais valores se encontram na Tabela 7.

**Tabela 7 - Valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros.**

	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$D_p$ (nm)
Cinzas industriais	1924	0,004195	4,361

Fonte: Autoria própria, 2022.

Demais estudos obtiveram valores de área superficial da cinza de eucalipto ( $S_{BET}$ ) de 2757 m<sup>2</sup>/kg (FRANÇA *et al.*, 2016) e da cinza de madeira de eucalipto (CME-3h) ( $S_{BET}$ ) de 2217 m<sup>2</sup>/kg (COUTO, 2018). Outro estudo encontrou resultado de 3930 m<sup>2</sup>/kg para CME *in natura* e 2990 m<sup>2</sup>/kg para a cinza requeimada, por 2h, a 650°C (COUTO, 2016).

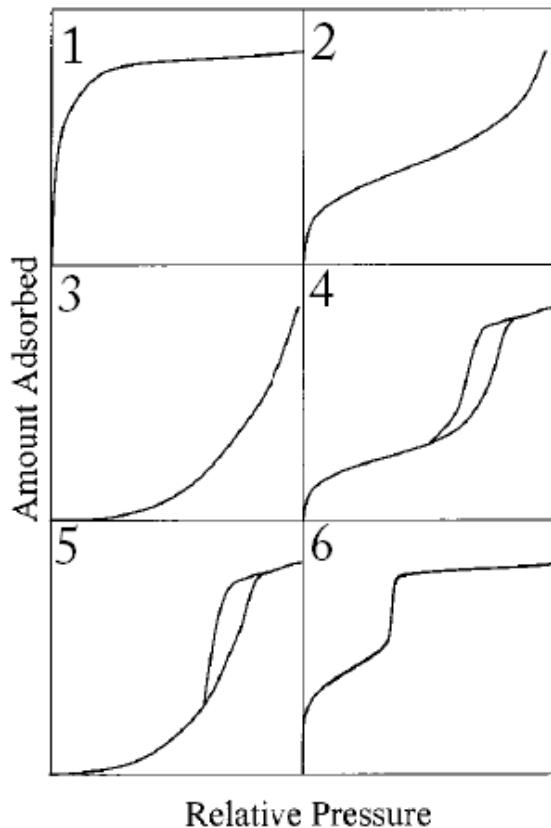
ORO (2014) obteve, na caracterização da cinza de cavaco, volume de poros ( $V_p$ ) de 0,01304 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro dos poros de 8,20 Å; enquanto Kilpimaa *et al.* (2013) obtiveram volume de poros de 0,007 a 0,024 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro dos poros de 3,2 a 4,8 Å para cinza de madeira.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com as faixas encontradas em comparação com os trabalhos referenciados, levando em consideração as variabilidades que as cinzas possuem.

A Figura 10 indica os seis modelos mais comuns de isotermas para materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos e no Grafico 2 têm-se as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o material estudado.



Figura 10 - Exemplos de Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>



**Tipo 1** - Exibe adsorção em pressão relativa baixa e depois atinge a estabilidade. Geralmente, é indicativo de adsorção em microporos ou adsorção em monocamada.

**Tipo 2 e Tipo 3** - Comumente encontrada em materiais macroporosos. A adsorção acontece em multicamadas e a quantidade adsorvida aumenta conforme o aumento de  $P/P_0$ .

**Tipo 4 e Tipo 5** - Adsorção em sólidos mesoporosos. No início, o processo é semelhante ao dos sólidos macroporos, entretanto em pressões mais altas a quantidade adsorvida aumenta abruptamente (devido à condensação capilar nos mesoporos) até atingir uma estabilidade, ou seja, quando os poros são preenchidos. Geralmente, a condensação capilar e a evaporação capilar não acontecem de uma mesma maneira, levando ao surgimento das histereses.

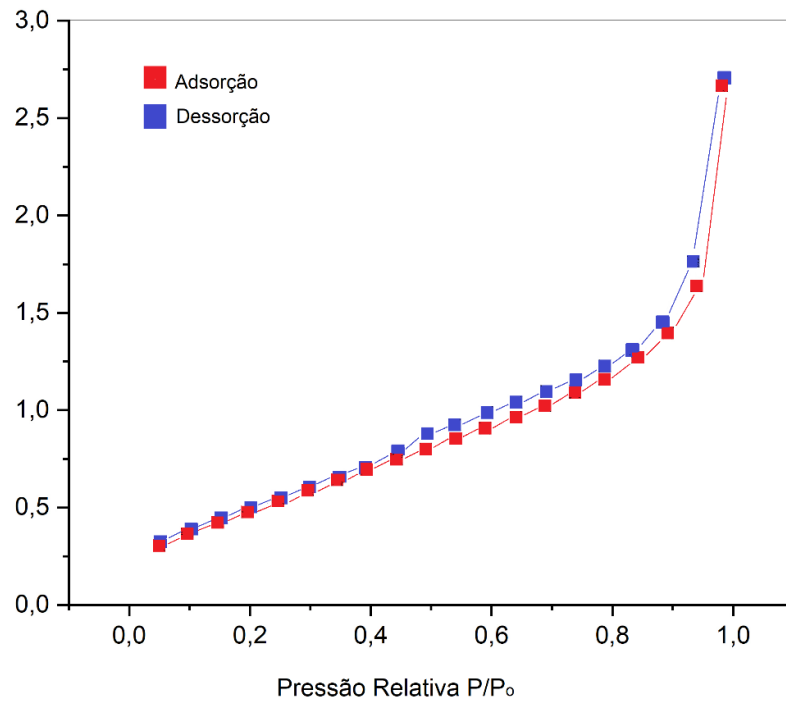
**Tipo 6** - Superfícies praticamente uniformes e não porosas. Adsorção acontece em multicamadas.

Fonte: Adaptado de (SING *et al.*, 1984)

Sabe-se que a  $P/P_0$  (pressão relativa) em todos os gráficos de fisissorção de N<sub>2</sub> é definida como a pressão de vapor de equilíbrio dividida pela pressão de vapor de saturação (KRUK; JARONIEC, 2001) e de acordo com a IUPAC, sólidos que possuem diâmetros porosos com tamanho superior a 50 nm são classificados como macroporosos, entre 2 e 50 nm são mesoporosos e os que têm poros menores que 2 nm são os microporosos.

Observa-se na Tabela 7 que o material estudado pode ser classificado como mesoporoso ( $d_p$  entre 2 nm e 50 nm), o que vai de acordo com a isoterma obtida na Figura 11, a qual pode ser classificada como uma Isoterma do Tipo 4 ou Tipo 5, característica desta classificação de material.

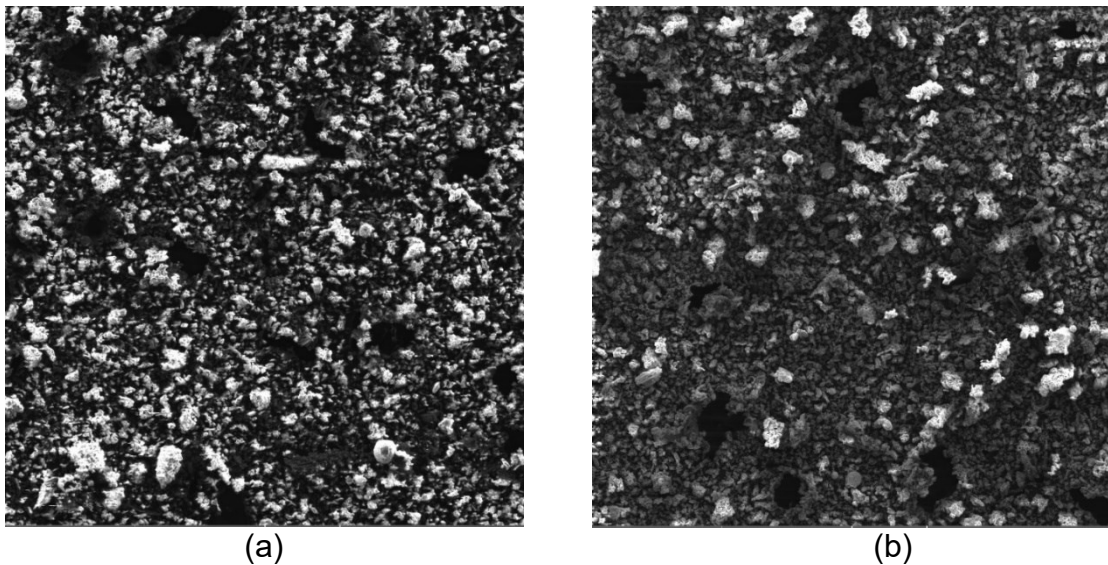
**Gráfico 2 - Isotherma obtida pela fisissorção de N<sub>2</sub>.**



#### 5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia das cinzas obteve-se micrografias das mesmas antes e após o processo de biossorção, conforme pode ser observado na Figura 11 (a) e Figura 11 (b), respectivamente.

**Figura 11 - MEV das cinzas industriais antes (a) e CAB (b). Ampliação de 200 vezes**



Fonte: Autoria própria, 2022.

As análises foram realizadas com amostras separadas na peneira de mesh 200, ou seja, com partículas de diâmetro menor à 0,075 mm. Tal fato pode justificar a homogeneidade da amostra retratada na Figura 12 (a).

É possível observar o formato irregular das partículas, assim como uma grande rugosidade superficial. Tais características também foram observadas em micrografias de cinza de madeira (BAN; RAMLI, 2011).

#### 5.2.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da composição química semi quantitativa das cinzas antes e CAB, no modo varredura.

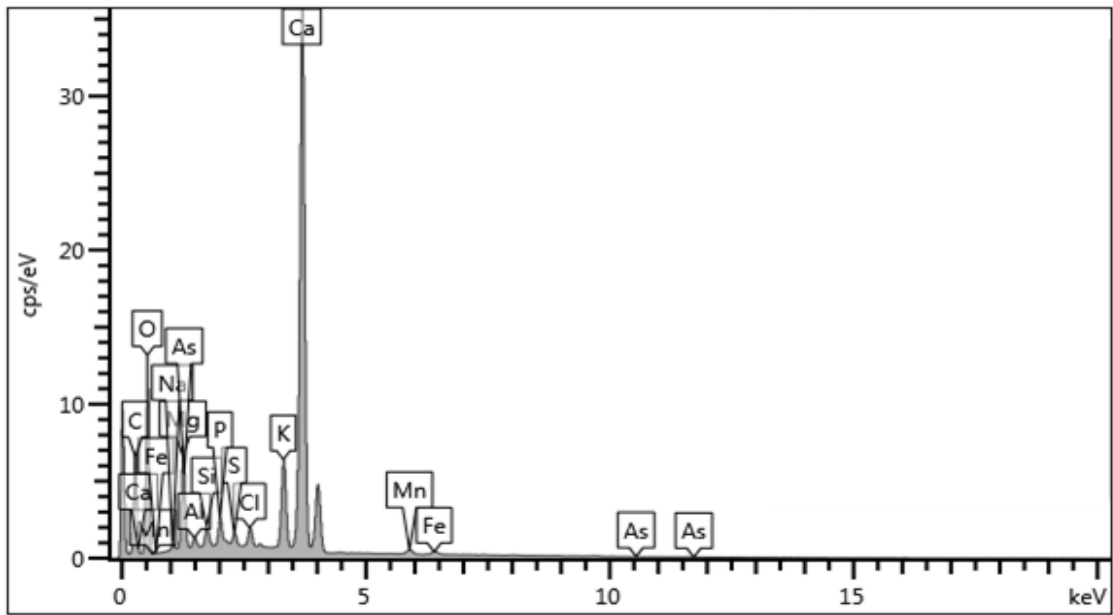
**Tabela 8 - Resultados obtidos via EDS para as cinzas antes e CAB**

Elemento	O	Ca	C	K	Mg	P	Cl	Si	Mn	S	Fe	As	Al	Na
<b>Cinzas</b>	43,8	26,3	18,8	3,6	3,2	0,8	0,7	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2
<b>CAB</b>	46,3	25,7	18,3	0,3	4,6	1	0,1	0,8	0,7	0,2	0,4	0,4	0,5	0,1

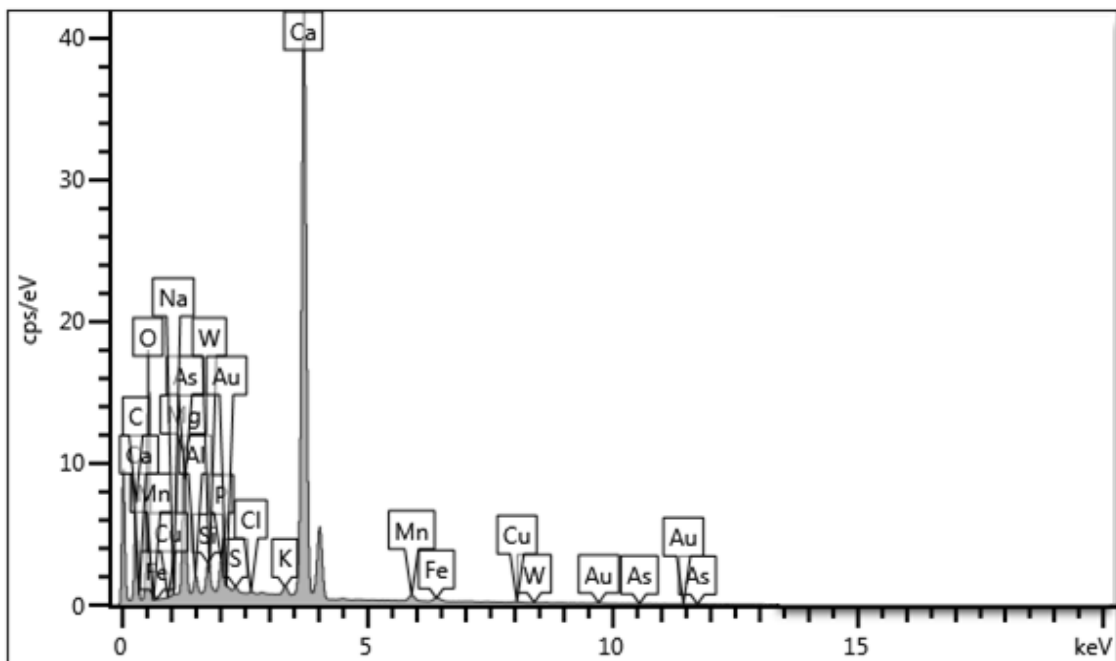
**Fonte: Aatoria própria, 2021.**

A seguir encontram-se os espectros gerados via EDS para as cinzas antes da biossorção Figura 12 (a) e das CAB, Figura 12 (b).

Figura 12 - Espectros obtidos via EDS para as cinzas industriais antes (a) e CAB (b).



(a)

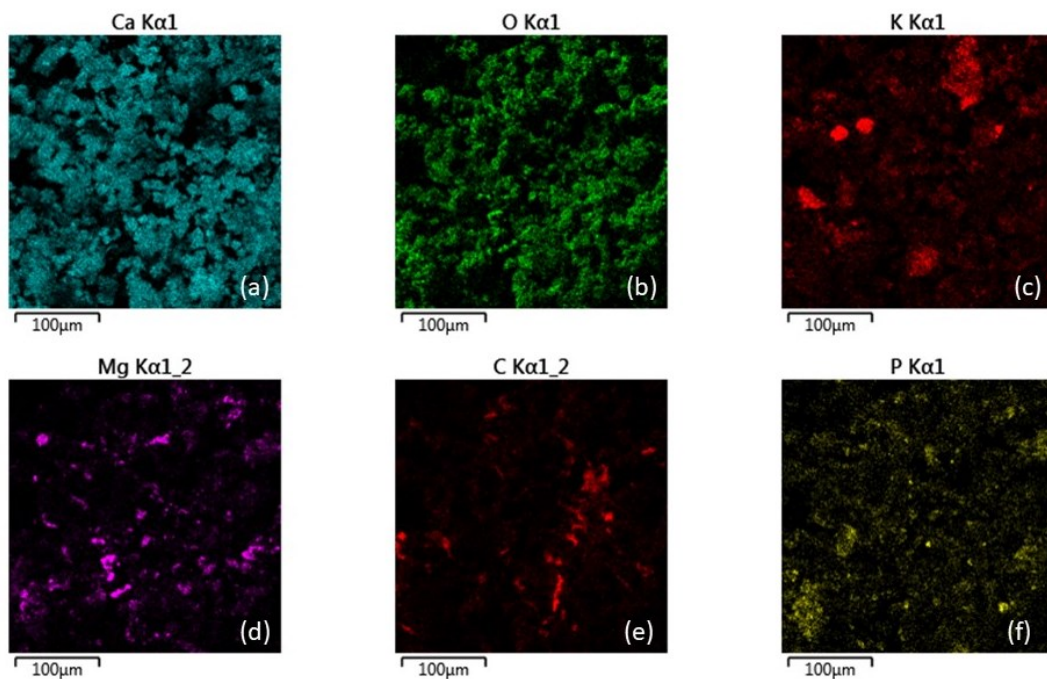
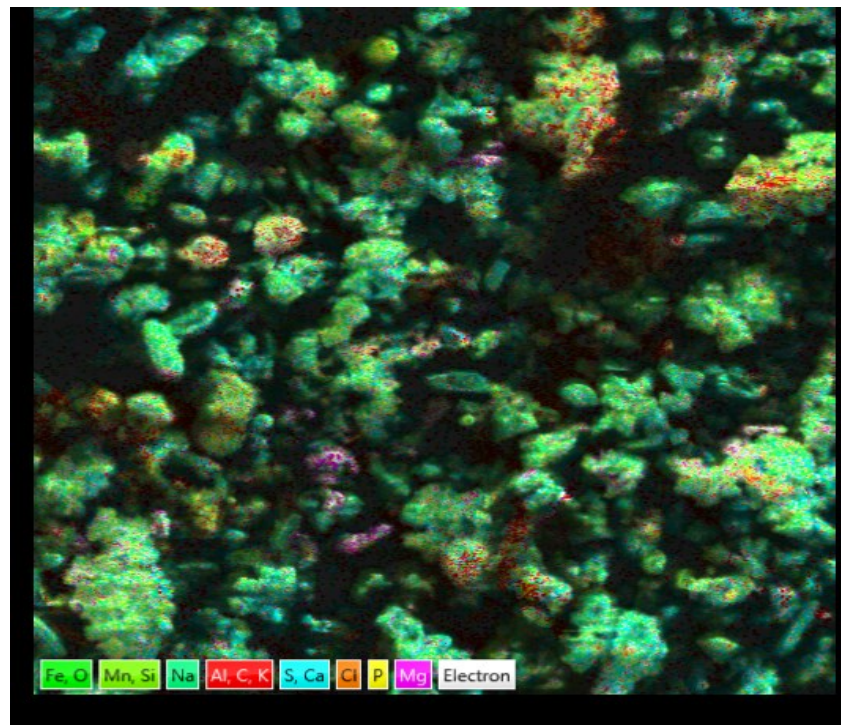


(b)

Fonte: Autoria própria, 2022.

O mapeamento elementar por EDS das cinzas antes da biossorção é apresentado na Figura 13, com ênfase nos principais elementos quantificados (a) a (f).

Figura 13 - Mapeamento elemental por EDS das cinzas antes da biossorção

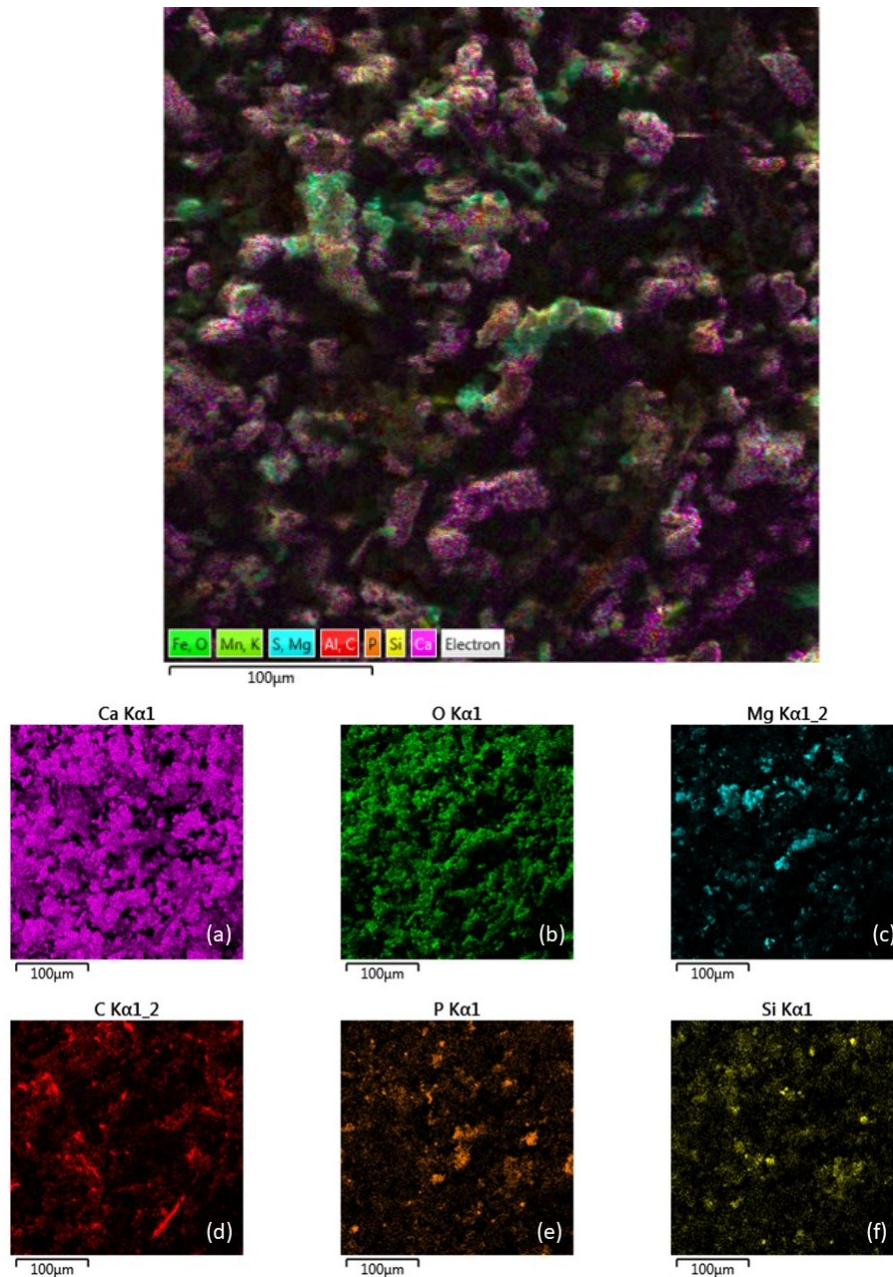


Fonte: Autoria própria, 2022.

Em concordância com o respectivo espectro da cinza industrial antes do processo de biossorção é possível observar a predominância dos elementos de cálcio (Ca), oxigênio (O<sub>2</sub>), carbono (C), magnésio (Mg) e potássio (K).

Para as cinzas após o processo de bio sorção o mapeamento elementar por EDS é apresentado na Figura 14, com ênfase para os principais elementos quantificados (a) a (f).

Figura 14 - Mapeamento elementar por EDS – CAB



Fonte: Autoria própria, 2022.

Observa-se também a predominância do elemento cálcio (Ca), seguido da presença de oxigênio (O<sub>2</sub>), carbono (C) e magnésio (Mg).

Comparando-se os resultados obtidos para as amostras antes e após o processo de biossorção notam-se variações sutis na composição química encontrada e principalmente à heterogeneidade da composição superficial da amostra. Tal fato pode ser associado à concentração utilizada para a solução aquosa de dipirona sódica (50 mg L<sup>-1</sup>), a qual refletiu pouca interferência química na composição final.

### 5.2.6 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – cinzas

Segundo Da Silva (2019), durante a biossorção a interação entre as espécies pode ocorrer fundamentalmente a partir dos grupos funcionais presentes na estrutura do biossorbente e do adsorvato. Logo, identificação destes grupos permite a melhor compreensão de como este processo ocorre.

Na Figura 15 encontra-se o espectro de FTIR para a cinza industrial.

**Figura 15 - FTIR cinza industrial**



**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Pode-se observar que ocorreu vibração em 3642 cm<sup>-1</sup> a qual pode ser atribuída ao estiramento de OH; as vibrações representadas em 2361 cm<sup>-1</sup> e 2331 cm<sup>-1</sup> são características de matéria orgânica, provavelmente referentes a CO<sub>2</sub>; em 1040 cm<sup>-1</sup> ocorre estiramento da ligação SiO<sub>2</sub> (SOUTO, 2009). Já a banda mais larga do espectro, em torno de 1400 cm<sup>-1</sup>, é típica da ligação O-C-O; os espectros em 2981 e 2865 cm<sup>-1</sup>, assim como em 1797 cm<sup>-1</sup> correspondem à calcita (CaCO<sub>3</sub>).

Segundo Bessler e Rodrigues (2008) é retratado a presença de calcita próximo a 870 cm<sup>-1</sup> e 1424 cm<sup>-1</sup>, sendo a banda mais intensa referente à simetria E' e ao estiramento antissimétrico (CO) da calcita. Já o aparecimento de uma banda próximo

a  $710\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de calcita, um dos polimorfos do carbonato de cálcio (CERQUEIRA; TEIXEIRA, 2009).

### 5.2.7 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – CAB

A cinza após o processo de biossorção também foi analisada por FTIR como mostra a Figura 16.

**Figura 16 - FTIR CAB**



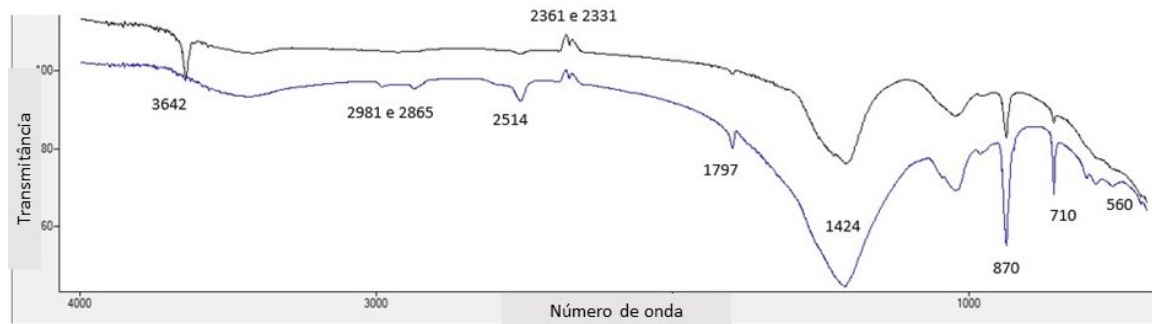
**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Além dos grupos funcionais mencionados no item 5.2.6, algumas vibrações podem ser relacionadas com os dados obtidos, como é o caso da vibração de alongamento relacionada ao  $-\text{CH}_3$  em  $2981\text{ cm}^{-1}$  e ao  $-\text{CH}_2$  em  $2865\text{ cm}^{-1}$ ; a presença do carbonato de cálcio (calcita) em  $2514\text{ cm}^{-1}$  (LEARNER, 1995); a presença da ligação  $\text{C}=\text{O}$  que se deve ao a absorção na faixa de  $1715 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ ; e uma banda pequena de deformação no plano ( $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ ) entre  $500$  e  $660\text{ cm}^{-1}$ .

Na Figura 17, pode-se observar a comparação feita entre os resultados da análise de FTIR para a cinza industrial (em azul) e a CAB (em preto). Alguns grupos funcionais se destacam, como é o caso do estiramento de  $\text{OH}^-$  em  $3642\text{ cm}^{-1}$ , as vibrações relacionadas ao  $-\text{CH}_3$  em  $2981\text{ cm}^{-1}$  e ao  $-\text{CH}_2$  em  $2865\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento em  $1797\text{ cm}^{-1}$  que se deve a ligação  $\text{C}=\text{O}$ , e ao estiramento em  $710\text{ cm}^{-1}$ , resultado de uma deformação no plano ( $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ ).



**Figura 17 - FTIR da cinza antes e CAB**



**Fonte: Autoria própria, 2022.**

### 5.2.8 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) – dipirona sódica

A dipirona sódica comercial utilizada, *Novalgina 1g*, foi caracterizada por FTIR. A Figura 18 expressa os dados obtidos.

**Figura 18 - FTIR dipirona sódica comercial**



**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Pode-se observar, em  $3522\text{ cm}^{-1}$  e  $3462\text{ cm}^{-1}$ , o aparecimento característico de águas de hidratação (O-H) e o aparecimento de bandas de absorção das ligações C-H aromático, que aparecem entre  $3000 - 2850\text{ cm}^{-1}$ , assim como a presença do anel aromático evidenciada pela ligação (C=C) que pode ser observada pelos bandas características na região de  $1600 - 1500\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2000).

Em  $2361\text{ cm}^{-1}$  ocorre a formação de  $\text{CO}_2$  (NAKAMOTO, 1986); o grupo de amina pode ser observado pelo alongamento C-C e alongamento C-N o qual aparece em torno de  $1250\text{ cm}^{-1}$  a  $1020\text{ cm}^{-1}$ ; o grupo de amidas (C=O) é visualizado entre  $1680 - 1630\text{ cm}^{-1}$  com a presença do grupo carbonila. Observam-se ainda bandas de absorção entre  $1345$  e  $1202\text{ cm}^{-1}$ , as quais podem ser atribuídas ao grupo funcional ( $\text{NaO}_3\text{S}$ ) característicos de ácidos sulfônicos (BARBOSA, 2007).

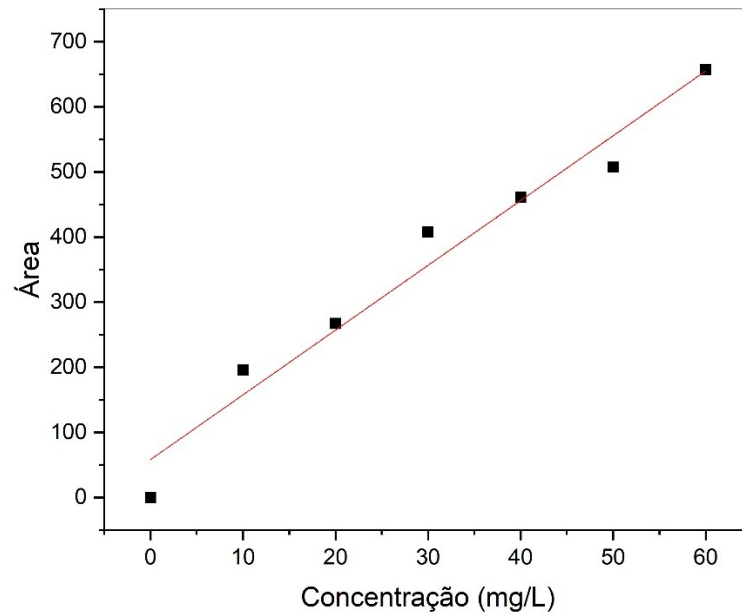
### 5.3 Curva de calibração e preparo da solução de dipirona

Para o presente trabalho foram construídas duas curvas analíticas: a curva mais utilizada foi a da dipirona comercial, e para efeito de comparação utilizou-se, em um teste específico, a curva de dipirona padrão.

A definição do comprimento de onda, para identificação do composto, foi realizada conforme teste prévio obtido pelo espectrofotômetro UV-VIS, na faixa espectral de 190 a 500 nm, mantendo a concentração utilizada na fase móvel utilizada no cromatógrafo posteriormente. O comprimento de onda ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de máxima intensidade foi identificado em 290 nm.

Para a construção das curvas analíticas foram utilizadas a Dipirona Sódica padrão (Metamizole Sodium Hydrate  $\geq 98\%$  – Sigma Aldrich) e a Dipirona Sódica Comercial (*Novalgina 1g*), com faixa de concentração de 10 a  $60\text{ mg L}^{-1}$  e determinação de absorbância em 290 nm no cromatógrafo líquido de alto desempenho – CLAE para ambos compostos. Deste modo foi determinada a relação linear entre as concentrações e áreas observadas (Gráficos 3 e 4).

A curva de calibração para quantificação da dipirona foi traçada pelo CLAE (YL Clarity 9100) equipado com um pré-coluna, coluna C-18 (Phenomenex) e um detector ultravioleta visível (UV-VIS), no qual se identificou os picos que eluíram após aproximadamente 3,5 minutos aproximadamente. A fase móvel foi composta por água e acetonitrila (80/20, proporção de volume) com uma taxa de fluxo de  $1,0\text{ mL min}^{-1}$ .

**Gráfico 3 - Curva de calibração da Dipirona padrão 98%**

**Fonte: Autoria própria, 2022.**

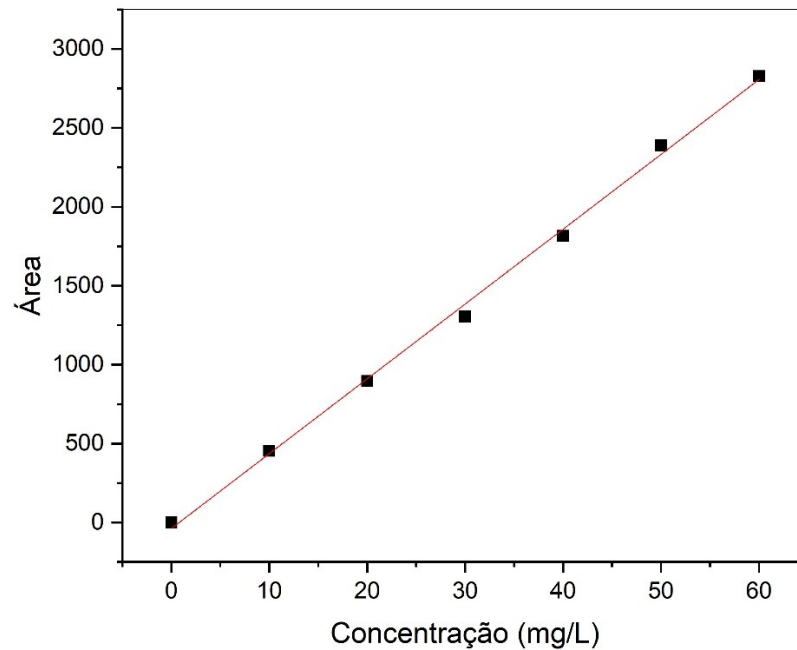
Verifica-se que a relação linear apresentou coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9652$ , e assim, a Equação 25 obtida pôde ser utilizada para determinar a concentração da dipirona padrão 98% em solução aquosa no teste cinético.

$$y = 9,9481x + 58,065 \quad (25)$$

A curva de calibração para a Dipirona Comercial obteve coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9978$  com a seguinte equação da reta (Equação 26).

$$y = 47,399x - 38,486 \quad (26)$$

Para os demais testes utilizou-se a referida equação para mensurar a porcentagem de remoção da dipirona sódica após o processo de biossorção.

**Gráfico 4 - Curva de calibração da Dipirona Comercial**

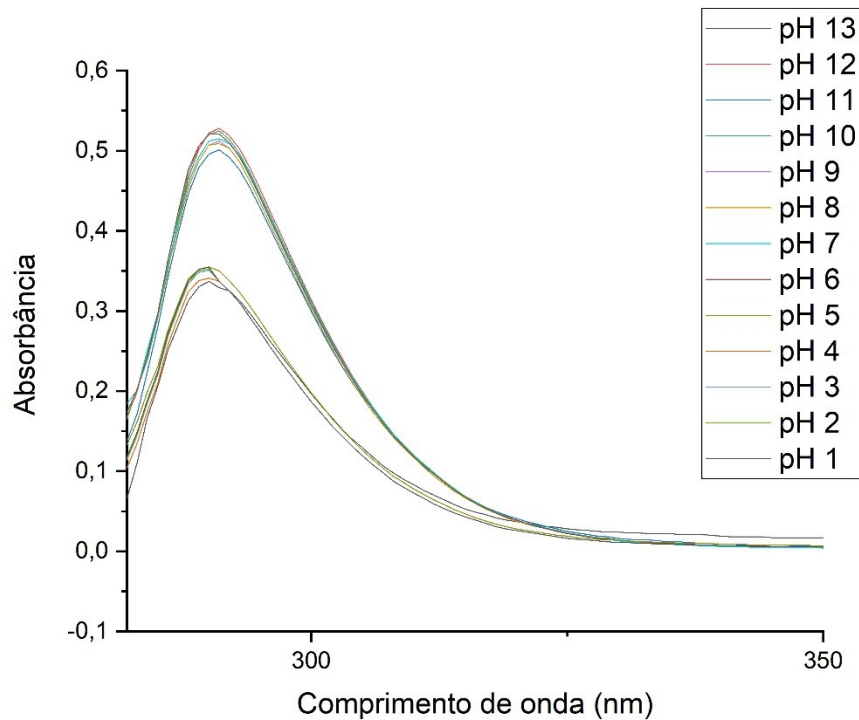
Fonte: Autoria própria, 2022.

## 5.4 Testes operacionais

### 5.4.1 Teste de influência de pH na banda de absorção da dipirona

O teste de influência de pH na banda de absorção da dipirona foi realizado para verificar se há interferência do pH nas leituras das soluções aquosas, de modo a afetar o deslocamento da banda de absorção. Os dados coletados podem ser observados no Gráfico 5.

**Gráfico 5 - Influência do pH sobre a banda de absorção da Dipirona**



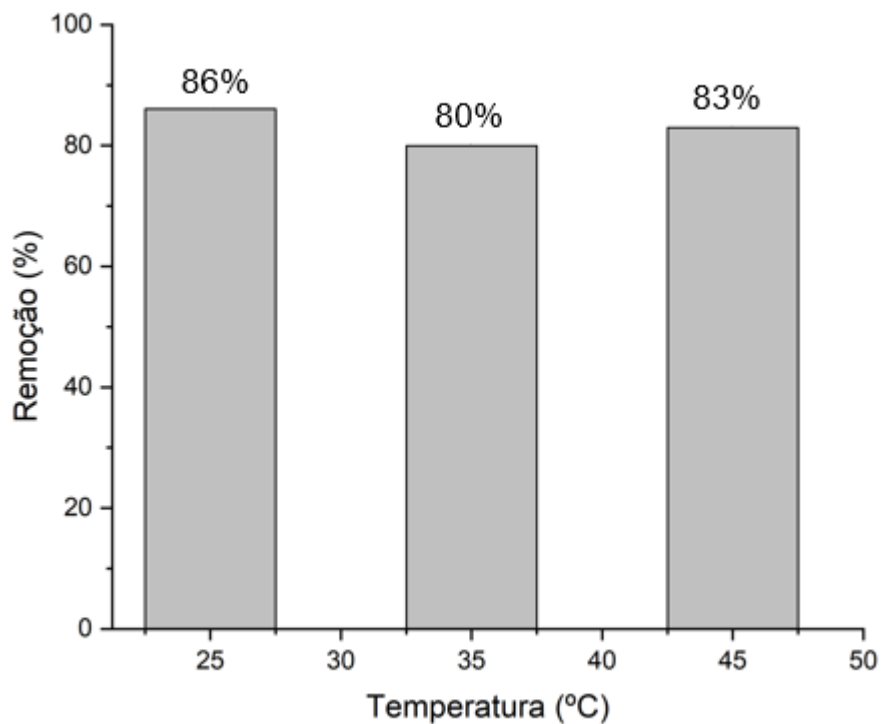
**Fonte: Autoria própria, 2021.**

A partir dos resultados obtidos, notou-se que o comprimento de onda máximo para as amostras se concentrou em, aproximadamente, 290 nm. Pode-se concluir que o pH não influenciou significativamente na posição da banda de absorção da dipirona sódica e, portanto, o comprimento de onda a 290 nm foi utilizado para determinação da concentração da dipirona por meio da CLAE.

#### 5.4.2 Teste de influência da temperatura

Para avaliar a temperatura na qual houve maior remoção da dipirona, pelas cinzas industriais, foram conduzidos testes nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

O Gráfico 6 apresenta os resultados obtidos, aplicando a Equação 26.

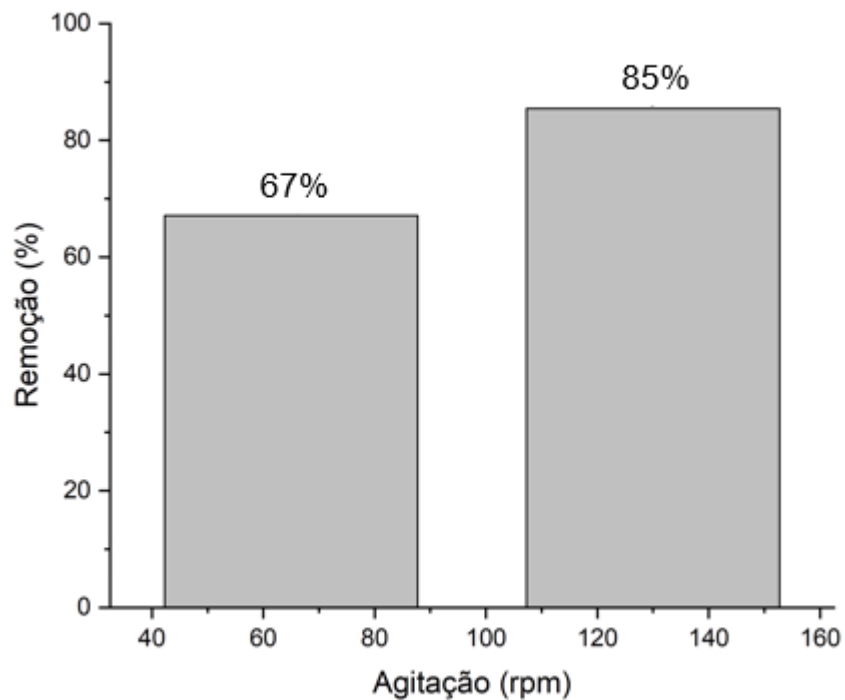
**Gráfico 6 - Influência da temperatura na remoção da Dipirona**

Fonte: Autoria própria, 2021.

Para as temperaturas analisadas observa-se que a maior remoção de dipirona ocorreu a 25°C (86%). Observa-se que para todas as temperaturas avaliadas o comportamento foi similar; tal fato é favorável para aplicar o processo de biossorção em temperaturas próximas a ambiente e assim reduzor gastos energéticos.

#### 5.4.3 Teste de influência da agitação

Para verificar a velocidade de agitação em que ocorre maior remoção da dipirona pelo biossorvente, foi realizado o teste de influência da agitação. Os resultados encontram-se no Gráfico 7.

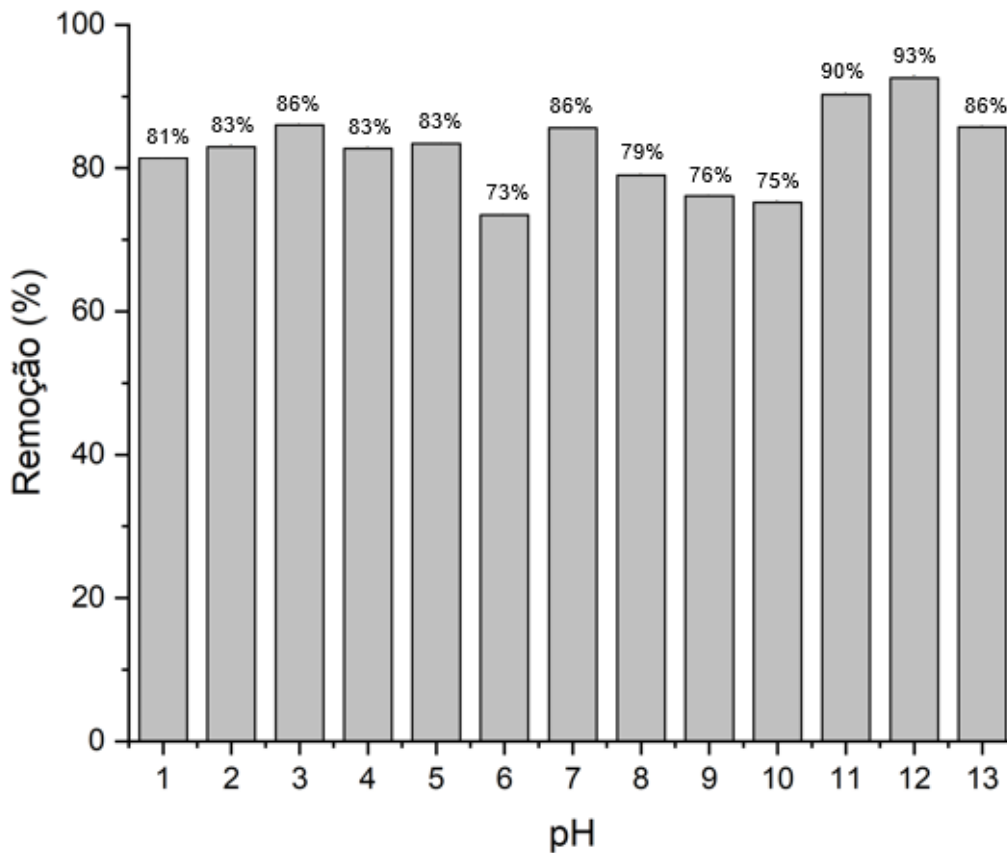
**Gráfico 7 - Influência da agitação na remoção da Dipirona**

Fonte: Autoria própria, 2021.

O estudo foi conduzido avaliando-se a porcentagem de remoção da dipirona nos valores de 65 rpm e 130 rpm. Pelo resultado obtido pode-se observar que a agitação de 130 rpm promove maior porcentagem de remoção no processo, fato este pode ser associado à maior área de contato superficial alcançado durante a agitação das soluções.

#### 5.4.4 Teste de influência do pH

Avaliou-se também a influência do pH na remoção da dipirona sódica pela cinza industrial. Utilizando-se da Equação 26 os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 8.

**Gráfico 8 - Influência do pH na remoção da Dipirona**

Fonte: Autoria própria, 2021.

Analisando-se os resultados é observado que as melhores porcentagens de remoção estão na faixa de pH 11 a pH 13, sendo que a maior remoção se encontra no pH 12 (92,55%).

A partir destes resultados, e para evitar modificações da solução no que diz respeito ao seu pH, é que se adotou a utilização da solução da dipirona sem alteração de pH. Esta decisão também foi tomada para não afetar a segunda parte do estudo, no qual as cinzas foram caracterizadas e avaliadas na composição de argamassas.

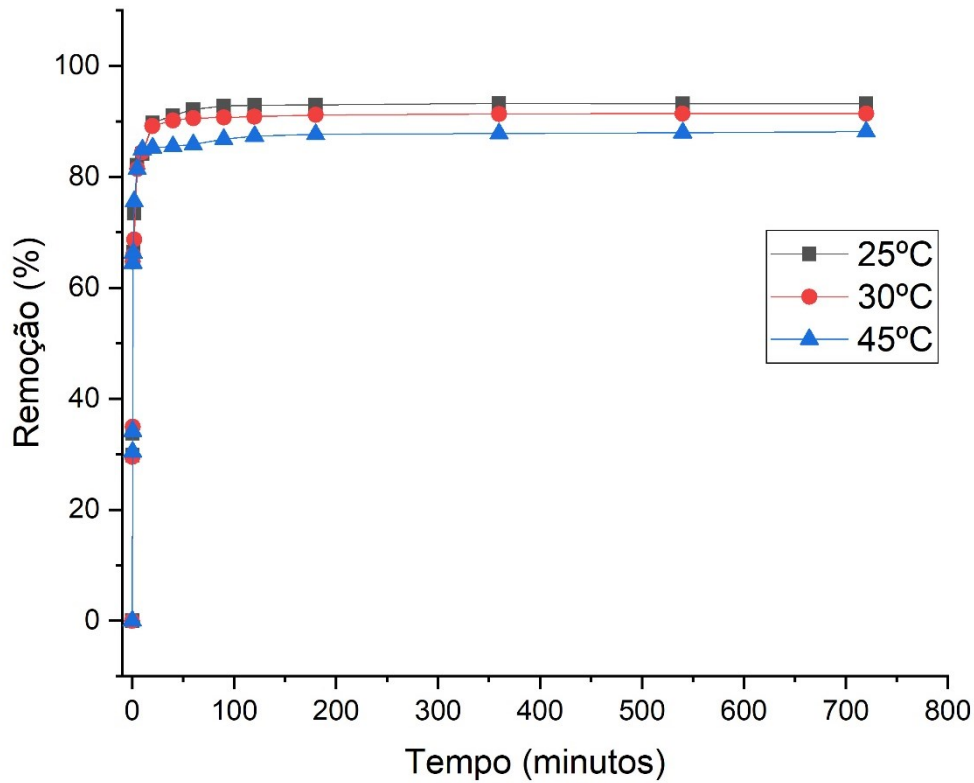
### 5.5 Teste cinético

Para o estudo cinético, observou-se a remoção da dipirona pelas cinzas ao longo do tempo, nas temperaturas de 25 °C, 30 °C e 45 °C; em seguida, utilizou-se



dos modelos cinéticos para avaliar os dados. O Gráfico 9 representa o comportamento obtido.

**Gráfico 9 - Remoção da Dipirona Sódica em 25°C, 30°C e 45°C, solução comercial**



**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Observa-se uma rápida remoção da dipirona pelas cinzas nos minutos iniciais, onde em aproximadamente 10 minutos já havia remoção em torno de 85%. Nota-se também que a taxa de remoção passou a ser mais lenta até o momento em que atinge o equilíbrio (360 minutos) e obtém-se remoção de 93%.

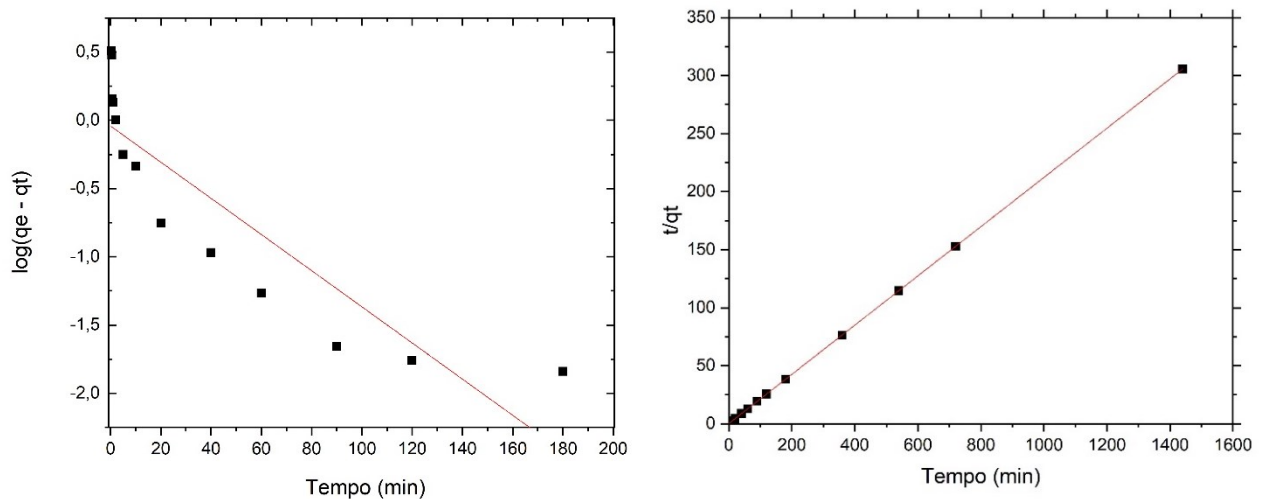
A rápida remoção do adsorvato e o alcance do equilíbrio em um curto período de tempo são características decisivas para que o biossorvente possa ser classificado como eficiente.

### 5.5.1 Modelos cinéticos

Com os dados experimentais obtidos pôde-se fazer o ajuste linear dos parâmetros para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Elovich e de difusão intrapartícula, para a temperatura de 25°C.

No Gráfico 10 (a) e 10 (b) estão os resultados dos ajustes lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

**Gráfico 10 - Ajuste linear dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda, na temperatura de 25°C**



**Fonte: Autoria própria, 2022.**

O modelo que melhor se ajustou aos dados obtidos foi o modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação  $R^2 = 1$ . Além dos coeficientes de correlação de cada modelo cinético ajustado, na Tabela 9 estão também os parâmetros obtidos para todos os modelos estudados.

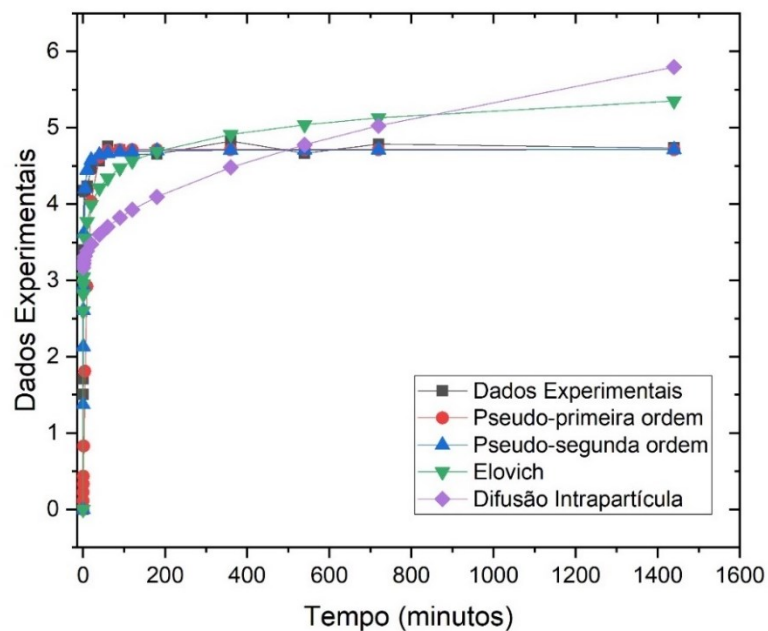
Tabela 9 - Parâmetros e coeficientes para o ajuste linear dos modelos cinéticos

Modelo Cinético	Coefficiente de Correlação ( $R^2$ )	Parâmetros
Pseudo-Primeira Ordem	$R^2 = 0,7928$	$q_e = 4,713 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $k_1 = 0,0967 \text{ min}^{-1}$
Pseudo-Segunda Ordem	$R^2 = 1$	$q_e = 4,714 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $k_2 = 0,3498 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Elovich	$R^2 = 0,7201$	$q_e = 4,911 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $\alpha = 4563,773 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta = 3,1476 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Difusão Intrapartícula	$R^2 = 0,2959$	$q_e = 4,481 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $k_i = 0,0694 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$ $x = 3,164$
Dados experimentais	-	$q_e = 4,820 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ <i>tempo equilíbrio = 360 minutos</i>

Fonte: Autoria própria, 2022.

De forma comparativa, no Gráfico 11, estão os modelos cinéticos e os dados experimentais plotados.

Gráfico 11 - Comparativo entre os modelos cinéticos e dados experimentais

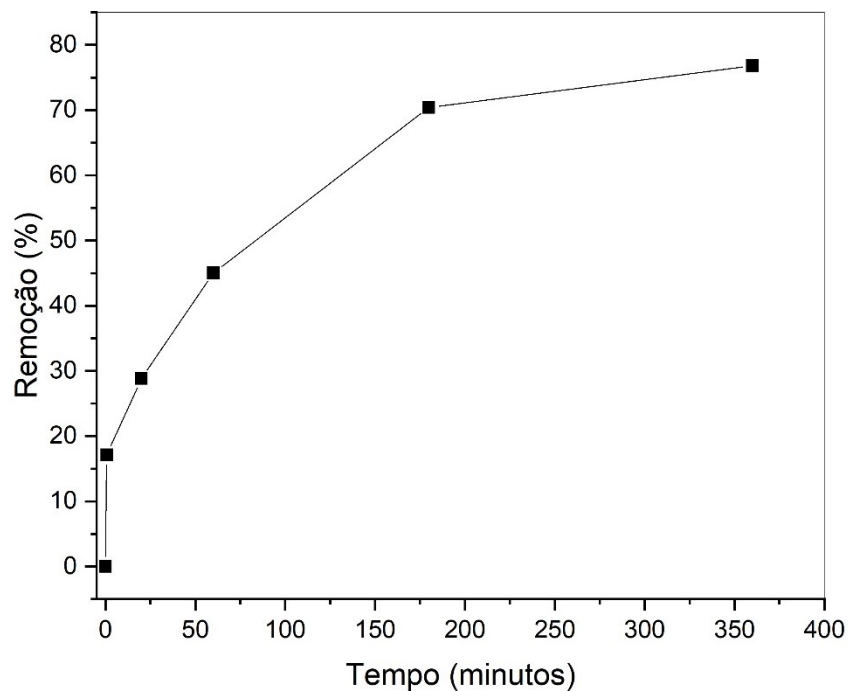


Fonte: Autoria própria, 2022.

Graficamente é possível observar que os dados experimentais e o modelo de pseudo-segunda ordem coincidem. Por meio deste modelo, sabe-se que a etapa limitante do processo de biossorção é a quiomiossorção e que há o envolvimento de forças de compartilhamento ou troca de elétrons entre o sorvato e o sorvente (HO; MCKAY,1999).

O teste cinético também foi avaliado utilizando a solução com dipirona padrão (Metamizole Sodium Hydrate  $\geq 98\%$  – Sigma Aldrich) com os parâmetros que obtiveram maiores percentuais de remoção na remoção da dipirona obtida comercialmente. Estudou-se o comportamento da biossorção em 25°C, 130 rpm, sem alteração de pH e utilizando 0,5 gramas de biossorvente.

**Gráfico 12 - Remoção da Dipirona Sódica em 25°C, solução padrão**



**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Observa-se pelo Gráfico 12 que a porcentagem de remoção ficou em torno de 17% no primeiro minuto, 70% em 180 minutos e alcançou 76% em 360 minutos. Em comparativo com o desempenho de remoção da solução comercial, nota-se que ocorreu um comportamento mais lento de remoção.

Tal desempenho, aquém do esperado, foi obtido para as referidas condições propostas e, devido a isso, podem ter refletido em porcentagens de remoção mais

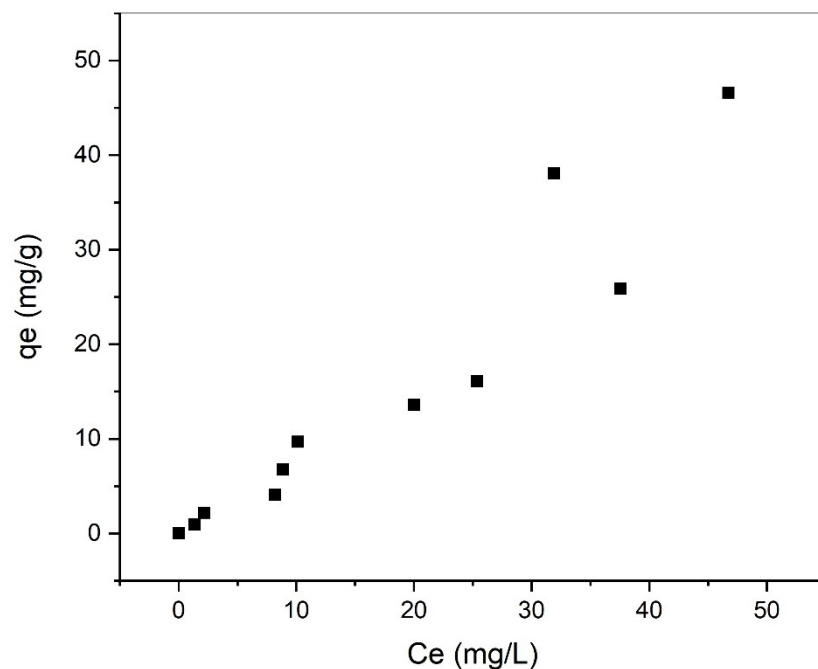
baixas. Seria necessário estudar outros parâmetros (diferentes temperaturas, agitações, pHs e quantidades de bioissorvente utilizado) para avaliar o comportamento da bioissorção, mas, uma vez que foram adquiridos apenas 20 mg, devido ao elevado custo (quase mil reais), isto limitou os testes com a dipirona padrão.

## 5.6 Teste de equilíbrio

Com a variação da concentração inicial da solução de dipirona sódica pôde-se avaliar o equilíbrio de bioissorção, uma vez que se relacionam os dados de equilíbrio da quantidade de dipirona adsorvida na fase sólida ( $q_e$ ) e contida na fase líquida ( $C_e$ ) para gerar a isoterma de equilíbrio, conforme resultados apresentados no Gráfico 13.

O experimento foi realizado sob as melhores condições definidas nos experimentos prévios (25°C e 130 rpm) em soluções de dipirona sódica com concentrações de 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 mg L<sup>-1</sup>.

**Gráfico 13 - Dados de equilíbrio de bioissorção do dipirona sódica pelas cinzas industriais.**



**Fonte: Autoria própria, 2022.**

A partir dos dados obtidos observa-se o comportamento de uma isoterma linear, segundo os exemplos de curvas de isotermas de adsorção apresentadas na Figura 11. Assim, nota-se que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução e não indica a capacidade máxima para adsorção com os dados coletados.

Segundo Giles *et al* (1974), a isoterma linear é observada nas condições em que o número de sítios ativos permanece constante em toda a faixa de concentrações do soluto até a saturação do substrato. Isto significa que a superfície disponível para adsorção expande proporcionalmente com a quantidade de soluto adsorvido.

### 5.7 Testes termodinâmicos

Partindo dos dados obtidos no estudo cinético, no qual testes foram realizados em diferentes temperaturas, pôde-se obter os parâmetros de energia de ativação, energia livre de Gibbs, entalpia e entropia.

Para isso foram aplicadas as Equações 9 a 12, nos dados do teste cinético para as temperaturas de 25, 30 e 45 °C.

As constantes de equilíbrio,  $k_d$ , foram determinadas a partir dos valores de  $q_{eq}$  e  $C_{eq}$  obtidos a partir do Gráfico 13. Os parâmetros calculados podem ser observados na Tabela 10.

**Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da bioadsorção da dipirona sódica pelas cinzas industriais**

T (°C)	T (K)	$k_d$	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)
25	298,15	13,75	24,017	- 6,50	- 71,61	59,07
30	303,15	10,75		- 5,99		
45	318,15	7,30		- 5,26		

Fonte: Autoria própria, 2022.

A cinética de bioadsorção avaliada em diferentes temperaturas permitiu determinar se o processo de remoção da dipirona ocorreu por um processo de fisissorção ou quimissorção. Foi por meio da determinação da energia de ativação ( $E_a$ ), obtida pela Equação de Arrhenius, que o processo pôde ser classificado.

O valor obtido de energia de ativação foi de 24,017 kJ/mol, o qual classifica o processo de biossorção como fisissorção (valor de  $E_a$  entre 5 a 40 kJ/mol).

Apesar do modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais ter sido o de pseudo-segunda ordem, Ho e McKay (1998) comprovaram que o mesmo não é sempre o modelo que melhor se ajusta para adsorção química. Além disso, a adsorção física envolve forças intermoleculares fracas, como de Van der Waals e interações eletrostáticas incluindo a polarização, aos quais possuem baixa energia de ativação (RUTHVEN, 1939).

Segundo Zhang *et al* (2011), o aumento dos valores de  $\Delta G^\circ$  com o acréscimo da temperatura indica que a adsorção é mais favorável em temperaturas menores. Além disso, valores negativos de energia livre de Gibbs, indicam que o processo ocorre de forma espontânea, logo, quanto mais negativo  $\Delta G^\circ$  for mais facilitado é o processo de remoção do contaminante (ALVES, 2013).

Com a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), é possível determinar se o processo de biossorção ocorre de forma endotérmica ou exotérmica; sendo assim, se a variação da entalpia for positiva, ocorre processo endotérmico, e se a variação da entalpia for negativa, ocorre um processo exotérmico.

Assim, o valor negativo relacionado à variação de entalpia ( $\Delta H^\circ = -71,61 \text{ kJ/mol}$ ) revela que a interação entre os sítios ativos das partículas das cinzas com a dipirona sódica é de natureza exotérmica. Como o valor obtido é menor que 40 kJ/mol, o processo apresenta características de fisissorção, as quais possivelmente ocorrem pelas ligações de Van der Waals (AL-DEGS *et al.*, 2000). Tal fato indica que quanto menor a temperatura, maior a eficiência de biossorção, fato este comprovado pelo teste de influência da temperatura e teste cinético.

Enquanto a variação de entropia está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema; assim, quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. O valor positivo encontrado para a entropia ( $\Delta S^\circ = 59,07 \text{ J/K.mol}$ ) indica um aumento na entropia devido a adsorção, significando um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução, devido a alterações no adsorbato e no adsorvente, e a afinidade do adsorvente pelo adsorbato (MOHAN *et al.*, 2002).

## II. REATIVIDADE EM MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND

### 5.8 Preparo da adição

Uma vez que os testes de biossorção foram realizados com as soluções aquosas de dipirona sódica, as cinzas se encontravam úmidas, e por isso, foi necessário secá-las para utilização nos testes de caracterização como adição mineral. O material foi seco a 30 °C em estufa com circulação e renovação de ar (Solab, SL 102).

### 5.9 Caracterização do cimento

Na Tabela 11, é apresentada a caracterização físico-química do cimento, com a inclusão dos dados fornecidos pela fabricante (ITAMBÉ, 2021), e com os dados de FRX e perda ao fogo obtidos experimentalmente. Tais dados estão dentro das especificações da NBR 16697 (ABNT, 2018) e foram obtidos pelo grupo de pesquisa sob orientação do Prof. Dr. Eduardo Pereira.

**Tabela 11 - Caracterização físico-química do cimento CII-F-32**

Ensaio químicos (dados fornecidos pela ITAMBÉ)											
Perda ao fogo (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	CaO Livre (%)	Equiv. Alcalino (%)	Resíduo Insolúvel (%)		
6,87	4,05	18,37	2,83	61,29	2,79	2,58	1,33	0,65	1,41		
Ensaio químicos (dados obtidos por ensaios de FRX e perda ao fogo)											
Perda ao fogo (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	CaO Livre (%)	Equiv. Alcalino (%)	Resíduo Insolúvel (%)		
12,50	3,21	14,1	2,79	72,6	1,85	4,08	-	-	-		
Ensaio físicos (dados fornecidos pela ITAMBÉ)											
Massa espec. (g/cm <sup>3</sup> )	Exp. quente (mm)	Início da pega (min)	Fim de pega (min)	Cons. Normal (%)	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Retido na #200 (%)	Retido na #325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
2,93	0,61	203	268	26,1	3.388	1,59	9,97	14,4	27,9	32,8	41,1

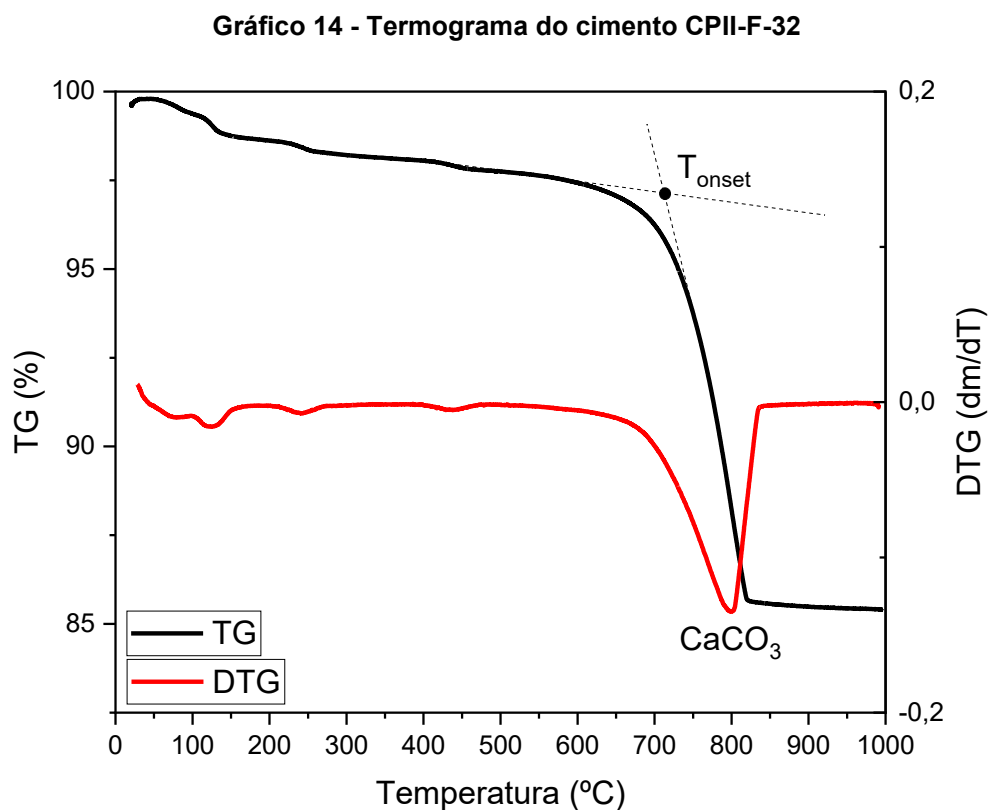
Fonte: adaptado de ITAMBÉ, 2021.

O Gráfico 14 mostra o termograma do ensaio de TGA realizado com o cimento. O ensaio foi realizado em equipamento de modelo SDT 2960 da marca TA Instruments. A amostra em pó foi aquecida em uma taxa de 10°C/min até uma



temperatura final de 1000°C, em atmosfera artificial. Após o ensaio, um gráfico que relaciona a variação da massa em função da temperatura foi obtido.

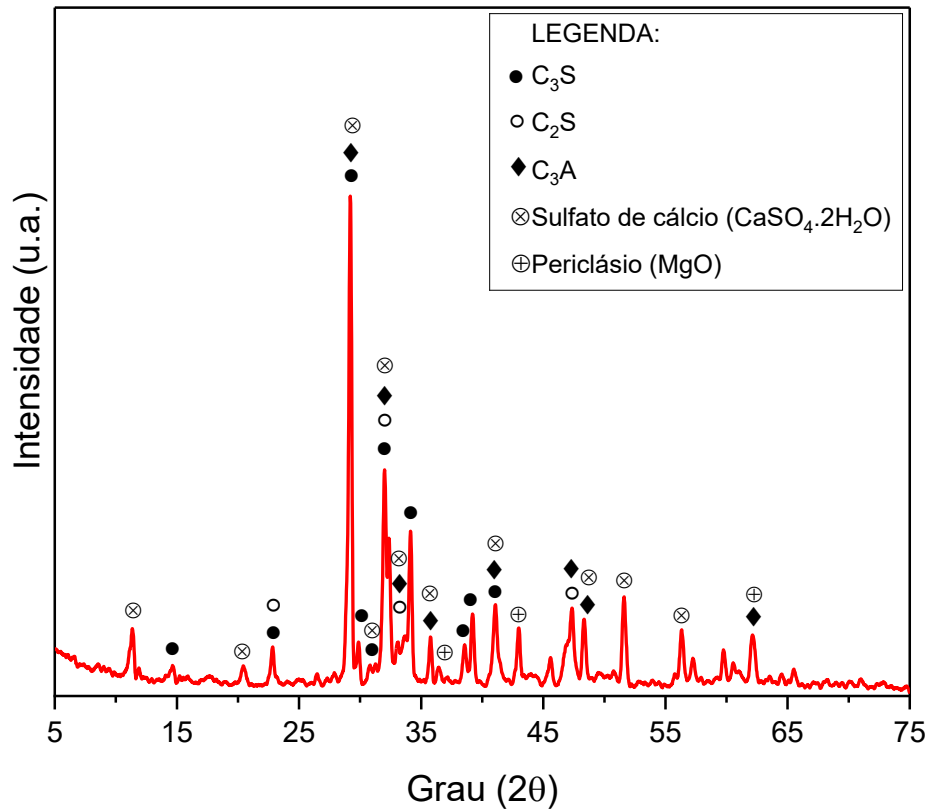
Pode-se observar, em vermelho, a curva da primeira derivada da termogravimetria, a DTG, no qual o único pico encontrado na amostra é o de 798 °C, que está relacionado ao carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (LI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018). A temperatura onset ( $T_{onset}$ ) observada, ou seja, a temperatura em que ocorre o início da decomposição do cimento, é de 712 °C.



**Fonte: Grupo de pesquisa UEPG, 2022.**

No Gráfico 15 está o difratograma de raios-X do cimento. Foram encontradas fases de alita (C<sub>3</sub>S), belita (C<sub>2</sub>S) e C<sub>3</sub>A, as quais são provenientes do clínquer obtido na produção de cimento. Observa-se também o sulfato de cálcio, originado do gesso que é adicionado aos cimentos comerciais e fases de periclásio (MgO), formado no clínquer devido à calcinação do calcário dolomítico utilizado na produção do cimento (RIBEIRO *et al.*, 2021).

Gráfico 15 - Difratoograma de raios-X do cimento CII-F-32



Fonte: Grupo de pesquisa UEPG, 2022.

## 5.10 Caracterização da adição

### 5.10.1 Massa específica, umidade e perda ao fogo

A Tabela 12 apresenta os resultados de massa específica, umidade e perda ao fogo das cinzas antes e CAB.

Tabela 12 - Massa específica, umidade e perda ao fogo das cinzas

Material	Massa específica ( $g/cm^3$ )	Umidade (%)	Perda ao fogo (%)
Cinzas	2,20	2,21	33,6
CAB	2,23	3,96	29,9

Fonte: Autoria própria, 2022.

O valor da massa específica das cinzas antes e CAB ficaram próximos entre si, 2,20 g/cm<sup>3</sup> e 2,23 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Alguns estudos encontraram valores de massa específica para a cinza de cavaco de eucalipto entre 1,12 g/cm<sup>3</sup> (RESENDE, 2013) até 2,81 g/cm<sup>3</sup> (COUTO *et al.*, 2018). Tal variação nos valores da massa específica das cinzas pode ser relacionada às composições químicas de cada material analisado.

Os valores para umidade das cinzas *in natura* estão dentro do requisito exigido pela NBR 12653 (ABNT, 2014) a qual orienta que a umidade de materiais pozolânicos deve ser menor ou igual a 3%, já as CAB excederam o valor exigido pela norma para ser classificada como material pozolânico. Entretanto, os valores encontrados são menores em relação a outros estudos que encontraram valores de 27,45 % para a cinza do processo de queima da biomassa composta por cavacos e cascas das espécies de *Pinus spp.* e *Eucalyptus spp.* (CARDOSO, 2014) e de 33,80% para as cinzas apenas de cavaco de eucalipto (AMORIM e PAULISTA, 2021).

Os percentuais encontrados na análise de perda ao fogo são relacionados com a presença de carbono nas amostras. Se em comparação com os valores exigidos pela NBR 12653 (ABNT, 2014), os valores de perda ao fogo para a cinza *in natura* (33,6 %) e para as CAB (29,9%) estão acima dos valores requeridos para o material ser considerado como pozolânico.

#### 5.10.2 Fluorescência de Raios X - FRX

Utilizando a amostra separada na peneira de abertura 0,075 mm, realizou-se a caracterização química quantitativa e qualitativa da cinza industrial com o auxílio do espectrômetro modelo Rigaku ZSX Primus II, instalado no C-LABMU - Complexo Multiusuários da UEPG.

A composição química da cinza industrial antes e CAB, obtidas pelo ensaio de FRX, constam nas Tabelas 13 e 14.

Para o cálculo de álcalis totais utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Álcalis totais} = \% Na_2O + (0,658 \times \% K_2O) \quad (27)$$

Tabela 13 - Resultados da composição química das cinzas antes e CAB

Amostra	Composição química, em %								
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO
Cinzas	0,24	9,95	0,96	2,20	3,45	0,52	0,51	5,99	73,60
CAB	0,23	9,46	2,27	4,05	4,13	0,46	0,13	1,14	72,30

Fonte: Autoria própria, 2021.

Tabela 14 - Resultados da composição química das cinzas antes e CAB

Amostra	Composição química, em %							
	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	Br	Rb <sub>2</sub> O	ZnO	BaO	Álcalis Totais
Cinzas	1,22	1,08	0,28	0,02	0,01	-	-	4,19
CAB	2,32	2,49	0,60	-	-	0,07	0,32	0,98

Fonte: Autoria própria, 2021.

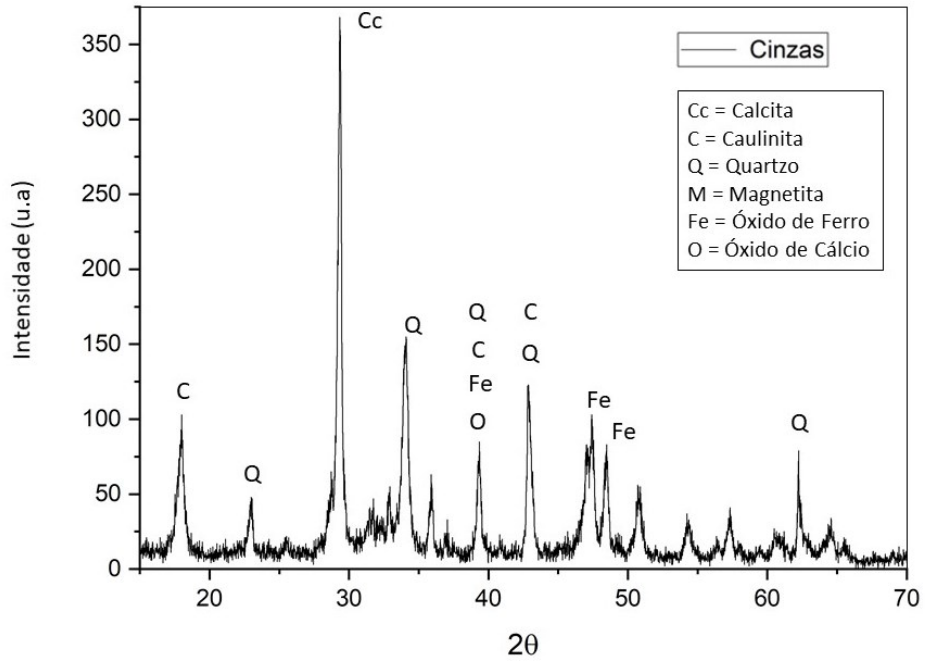
Observa-se que o composto que apresenta a maior porcentagem é o óxido de cálcio, seguido do óxido de magnésio. Tais compostos foram identificados na análise Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).

Pelo cálculo de Álcalis Totais, por meio da Equação (27), obteve-se 4,19 % para a cinza antes da biossorção e 0,98% para a CAB. Tal resultado é correlacionado à NBR 12653 (ABNT, 2014) para avaliar a quantidade de Álcalis disponíveis em Na<sub>2</sub>O. Segundo a norma, para o material ser considerado uma adição mineral, a quantidade de Álcalis disponíveis em Na<sub>2</sub>O deve ser  $\leq 1,5$ .

### 5.10.3 Difratometria de Raios X – DRX

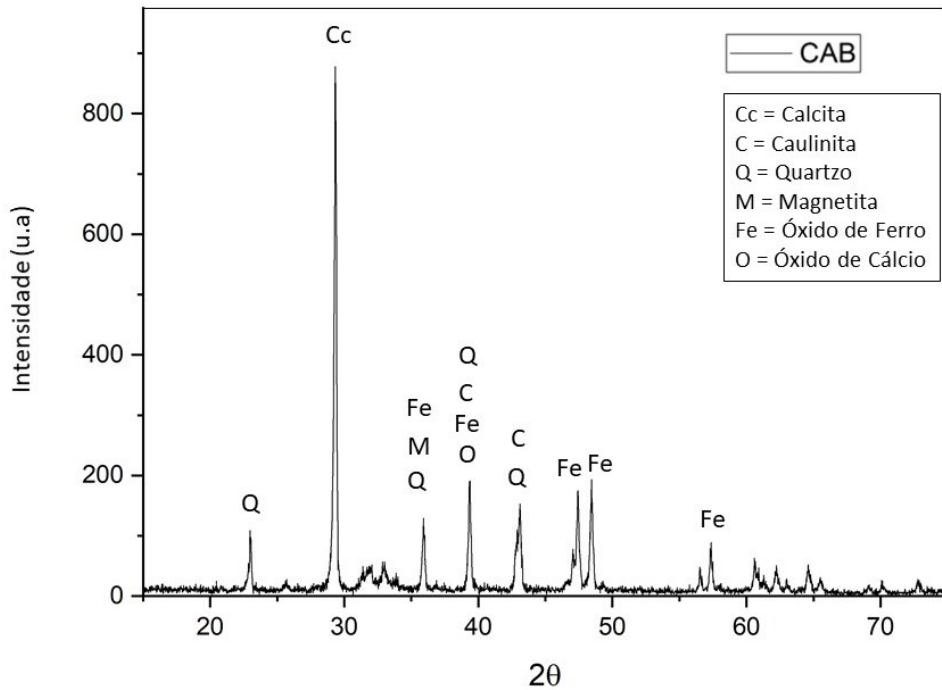
Nos Gráficos 16 e 17 estão apresentados os difratogramas de raios X das cinzas *in natura* e da CAB, respectivamente. Este ensaio foi realizado para determinar se as adições apresentam halo amorfo em seus difratogramas, o qual é característico de pozolanas, tendo em vista que a reatividade da adição está relacionada à quantidade de material que se encontra no estado amorfo (GOBBI, 2014).

**Gráfico 16 - Difratoograma de raios X da cinza in natura**



Fonte: Autoria própria, 2022.

**Gráfico 17 - Difratoograma de raios X da CAB**



Fonte: Autoria própria, 2022.

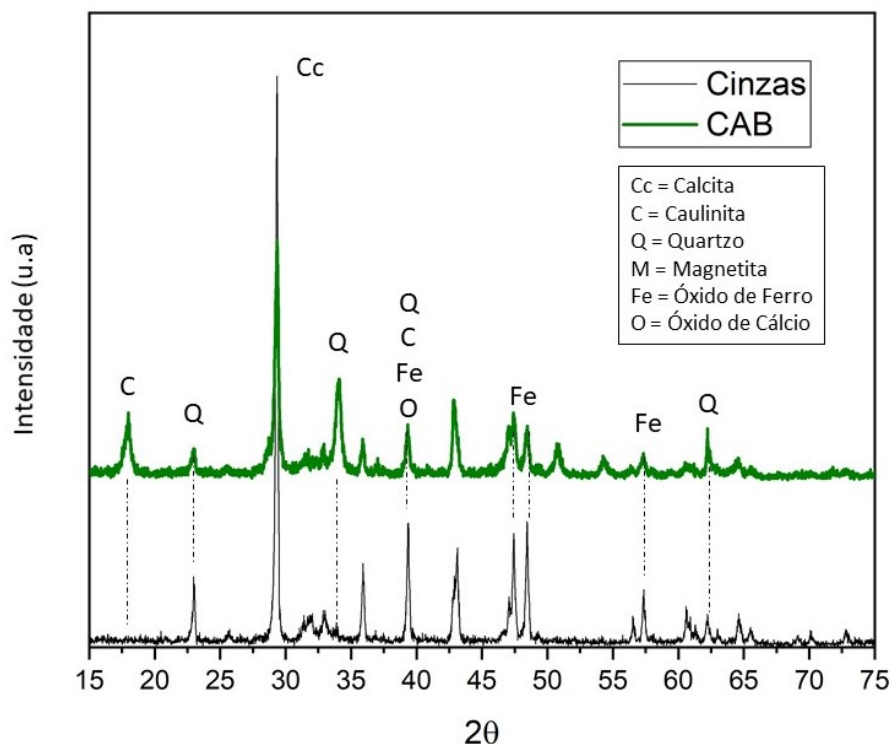
Analisando os picos dos difratogramas observa-se que a principal fase cristalina existente na cinza *in natura* e na CAB é o carbonato de cálcio confirmando os resultados obtidos nas análises de FRX e EDS; há também quantidades de quartzo, caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cálcio (CaO).

Em estudo sobre a caracterização da cinza da madeira de eucalipto (CME), Gluitz e Marafão (2013) obtiveram resultados semelhantes na análise de DRX, havendo a identificação apenas da fase cristalina, caracterizada pela intensa quantidade de picos apresentados, não sendo verificada a presença de fase amorfa.

A CAB também não apresentou halo amorfo, logo, levando em consideração este ensaio, não é possível atribuir potencial pozolânico ao material.

No Gráfico 18 encontra-se o difratograma comparativo da cinza *in natura* e da CAB.

**Gráfico 18 - Difratograma de raios X da cinza *in natura* da CAB**



**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Observam-se pequenas variações nas estruturas encontradas quando há comparação entre os materiais estudados, ou seja, a mineralogia é basicamente a

mesma. De acordo com Moura (2012), quando as estruturas cristalinas são bem definidas e estáveis, pode-se afirmar que não há atividade pozolânica nos materiais.

#### 5.10.4 Chapelle modificado

A Tabela 15 apresenta os resultados da cinza *in natura* e das cinzas após bioissorção no ensaio de Chapelle Modificado.

**Tabela 15 - Resultados Chapelle Modificado**

<b>Material</b>	<b>Atividade pozolânica (mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g amostra)</b>
Cinzas	52,78
CAB	111,21

**Fonte: Aatoria própria, 2021.**

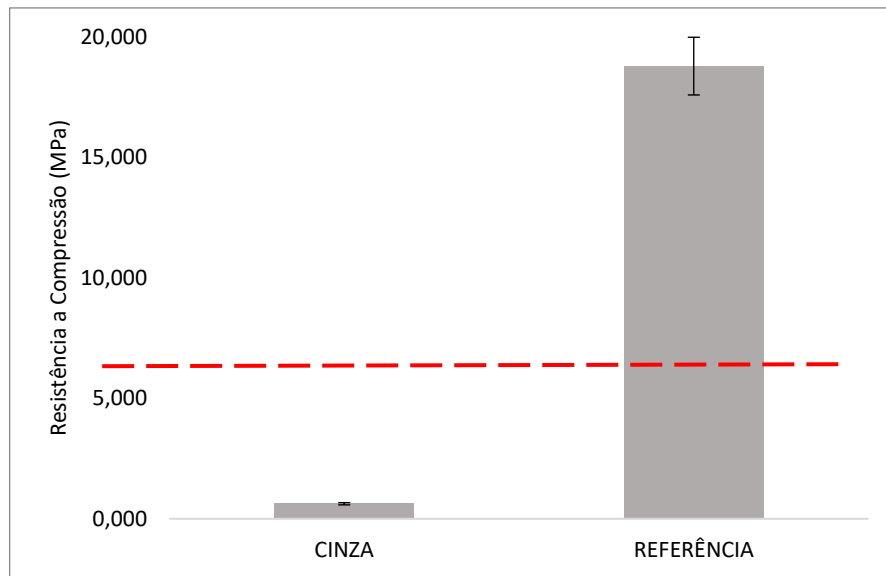
Para ser considerado material pozolânico, do ponto de vista do ensaio de Chapelle Modificado, é necessário que o material apresente 330 mg CaO/g pozolana, o que corresponde por estequiometria a 436 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g pozolana (RAVERDY *et al.*, 1980).

Observa-se que ambas as cinzas não atendem ao requisito para ser considerado material pozolânico, pois em sua composição não há sílica e alumínio amorfos disponíveis para reagir de forma pozolânica. Também pode-se inferir que pelos resultados obtidos no ensaio de FRX, há grande quantidade de CaO presente nas amostras, tal característica justifica os valores baixos no ensaio de Chapelle Modificado.

#### 5.10.5 Índice de atividade pozolânica com cal

Os resultados de resistência à compressão obtidos, após tratamento estatístico, no ensaio de índice de atividade pozolânica com cal para a argamassa com a adição da cinza industrial estão no Gráfico 19.

**Gráfico 19 - Resultados de resistência à compressão obtidos no ensaio de IAP com cal e limite imposto pela NBR 12653 (ABNT, 2014)**



----- Resistência mínima de  $\geq 6\text{MPa}$ , segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014).

**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), para o material ser considerado pozolânico o mesmo deve apresentar resistência à compressão  $\geq 6\text{MPa}$ . Observa-se pelo resultado obtido que a cinza industrial teve resultado abaixo do limite mínimo designado pela referida norma.

Demais estudos obtiveram resultados diversos na avaliação do índice de atividade pozolânica com cal; as argamassas contendo sílica de casca de arroz, sílica ativa ou metacaulim atingiram a resistência à compressão mínima de 6,0 MPa, mas as argamassas com adições minerais inertes, ou seja, o filer calcário e o filer quartzoso, apresentaram resistência à compressão aquém do mínimo de 6,0 MPa (HOPPE FILHO *et al.*, 2017),

O ensaio de IAP não tem a presença do clínquer e por isso o ganho de resistência depende da combinação da adição com hidróxido de cálcio para formar principalmente C-S-H, uma vez que este composto é o principal responsável pela resistência obtida. Quando o material não é pozolânico (sem a presença de sílica amorfa) não há ligação com o hidróxido, logo, não há reação pozolânica.

Em conjunto com a análise de Chapelle modificado, ao qual indica a capacidade de reação do material, é observado este comportamento das cinzas; não

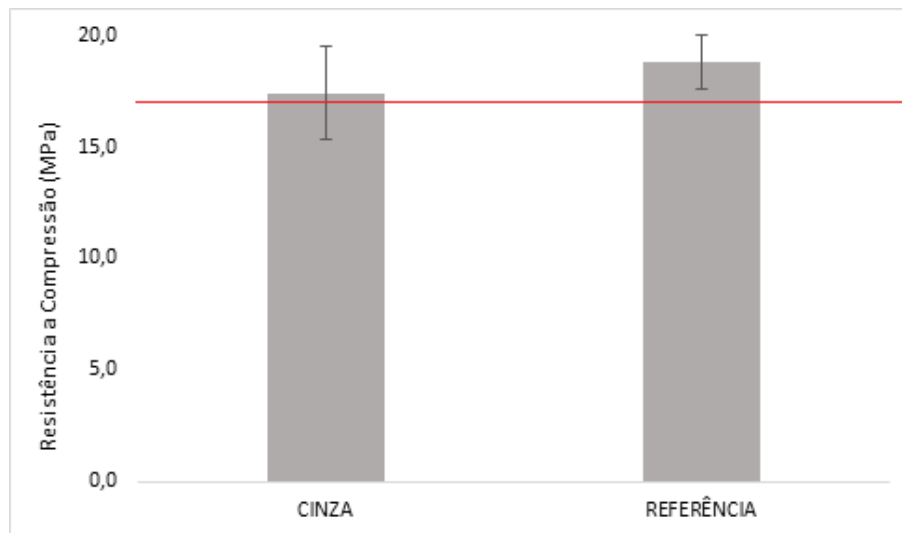


há atividade pozolânica presente, ou seja, o material não consegue reagir quimicamente para favorecer a resistência mecânica.

#### 5.10.6 Índice de desempenho com cimento Portland

Os resultados de resistência à compressão obtidos, após tratamento estatístico, no ensaio de índice de desempenho com cimento para as argamassas com a adição da cinza industrial estão no Gráfico 20.

**Gráfico 20 - Resultados de resistência à compressão obtidos no ensaio de ID com cimento e limite imposto pela NBR 12653 (ABNT, 2014).**



----- Resistência mínima calculada pela NBR 12653 (ABNT, 2014).

**Fonte: Autoria própria, 2022.**

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014), para o material ser considerado pozolana, a argamassa com adição deve apresentar 90% da resistência obtida pela argamassa de referência. Neste estudo, a média apresentada pela referência foi de 17,14 MPa. Assim, o valor de 90% corresponde a 16,92 MPa, limite apresentado no Gráfico 14. Porém, há estudos na literatura, a exemplo de Matos e Guimarães (2017), o qual mostrou que a cinza da casca do coco verde (CCCV) não possui potencial pozolânico, pois não atende ao valor mínimo estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 2014).

## Considerações finais sobre a reatividade

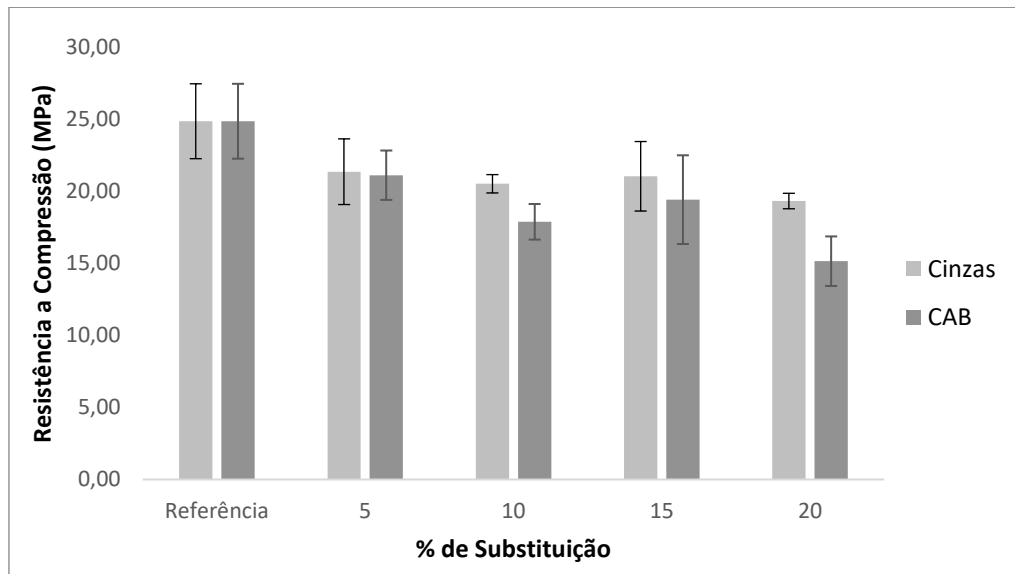
Com os resultados obtidos pode-se afirmar que o material analisado não atingiu o limite mínimo indicado pela norma para ser considerado pozolânico. Tais comportamentos podem ser explicados pelo fato de que a cinza adicionada está atuando como fíler, sem perdas significativas nesta situação, pois a presença do clínquer, já presente no cimento, compensou o material para obter tal valor de resistência. Para avaliar o possível comportamento das cinzas como fíler é que se estudou as pastas de cimento com diferentes porcentagens de substituição do cimento pelas cinzas e CAB.

### 5.10.7 Estudo em pasta de cimento com adições

Os corpos de prova moldados para os ensaios da avaliação em pasta de cimento foram adaptados da norma NBR 7215 (ABNT, 2019); moldados com substituições de cinza *in natura* e CAB de 5%, 10%, 15% e 20% e com índice de consistência de  $225 \pm 5$  mm.

#### 5.10.7.1 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão obtidos, após tratamento estatístico, estão no Gráfico 21. O ensaio foi norteado pela NBR 7215 (ABNT, 2014), após tempo de cura de 28 dias.

**Gráfico 21 - Resultados de resistência à compressão - pasta de cimento**

Fonte: Autoria própria, 2022.

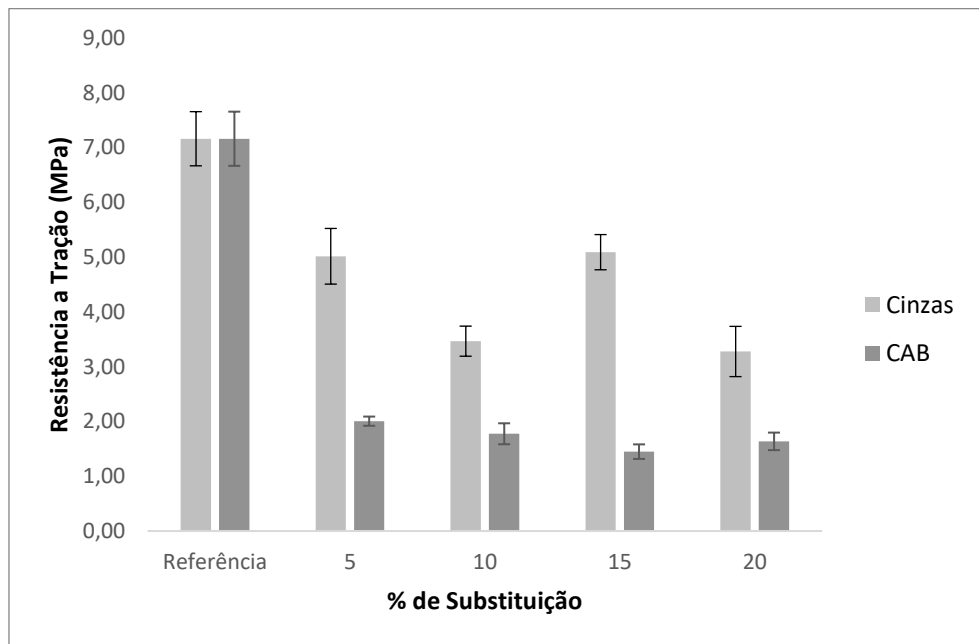
A determinação da resistência à compressão das pastas de cimento Portland é um importante fator para avaliar o comportamento da pasta de cimento após a cura. O desempenho mecânico das formulações, quanto à resistência à compressão, depende fundamentalmente das características físicas e químicas dos seus constituintes (CIRINO, 2016).

Observa-se, pelos comportamentos apresentados, que na avaliação das cinzas *in natura* o percentual de substituição que mostrou melhor resultado foi na substituição de 15%. Para a CAB o melhor resultado foi nas substituições de 5% e 15%, uma vez que não há diferença estatística entre os valores obtidos.

Tal resultado é satisfatório, pois não afetou significativamente a resistência do material e, principalmente, porque a substituição parcial do cimento é uma via econômica e eficaz para destinar o resíduo industrial em questão, agindo de forma ambientalmente correta.

#### 5.10.7.2 Resistência à tração por compressão diametral

Os resultados de resistência à tração obtidos, após tratamento estatístico, estão no Gráfico 22. O ensaio foi norteado pela NBR 7222 (ABNT, 2010), após tempo de cura de 28 dias.

**Gráfico 22 - Resultados de resistência à tração - pasta de cimento**

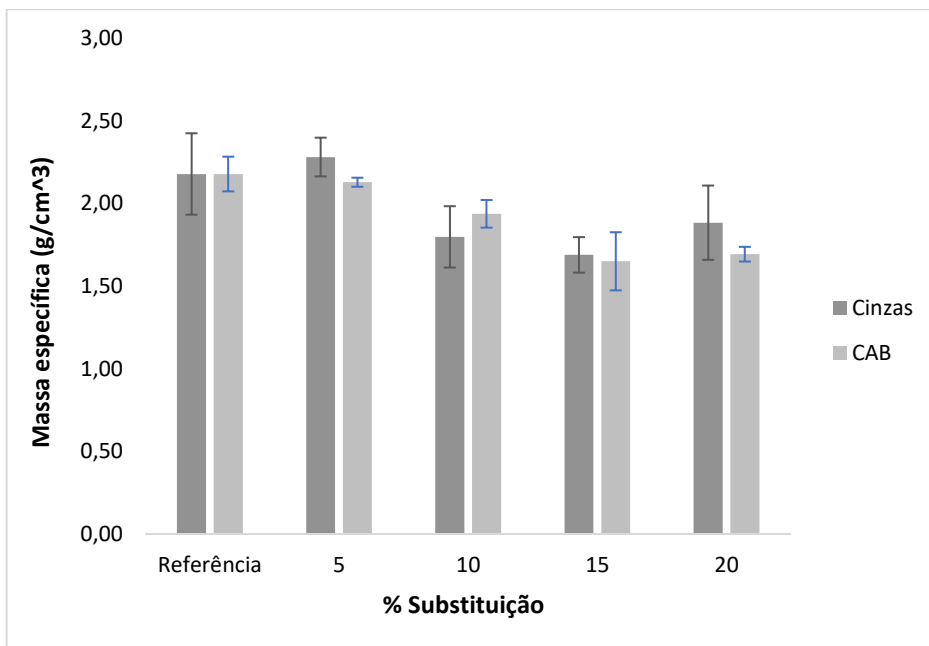
Fonte: Autoria própria, 2022.

A NBR 16697 (ABNT, 2018) cita que as substituições por adições podem ser feitas em até 25%; no cimento utilizado (CP II F) já existe em torno de 20% de adição, com isso, o material composto com as cinzas somou aproximadamente 30% de substituição neste cenário.

Apesar da porcentagem de substituição exceder o valor que a normativa sugere de substituição (25%), com os dados obtidos verificou-se que a substituição total de 30% também é possível, uma vez que não comprometeu a resistência dos materiais.

#### 5.10.7.3 Determinação da massa específica, Absorção por imersão e Índice de vazios

O resultado da determinação da massa específica, das cinzas e da CAB, está no Gráfico 23. O ensaio foi norteado pela NBR 9778 (ABNT, 2005).

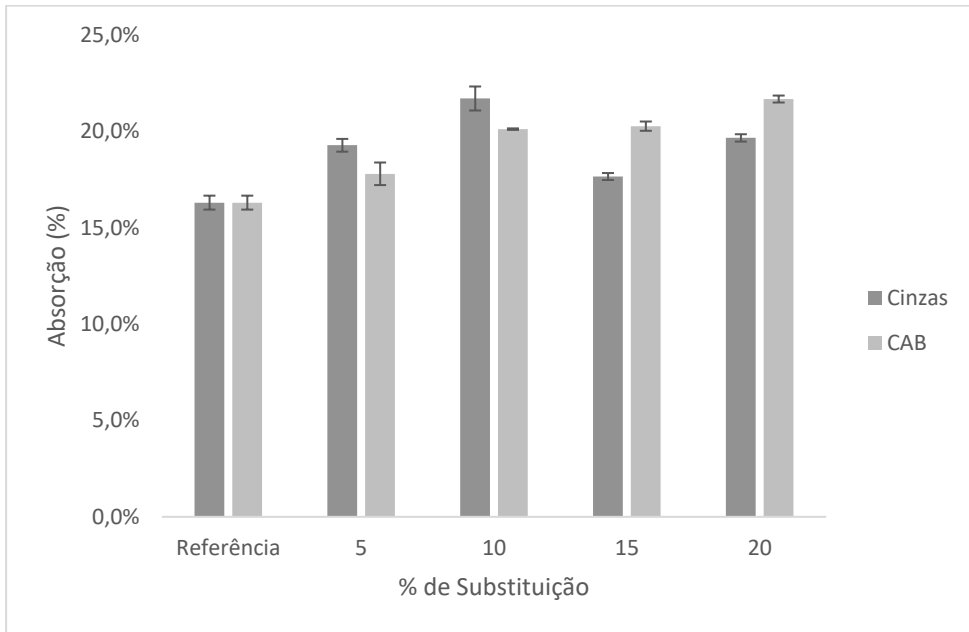
**Gráfico 23 - Resultados da massa específica - pasta de cimento**

Fonte: Autoria própria, 2022.

Observa-se que houve um comportamento majoritariamente decrescente da massa específica em relação ao aumento da porcentagem de substituição do cimento pelas cinzas.

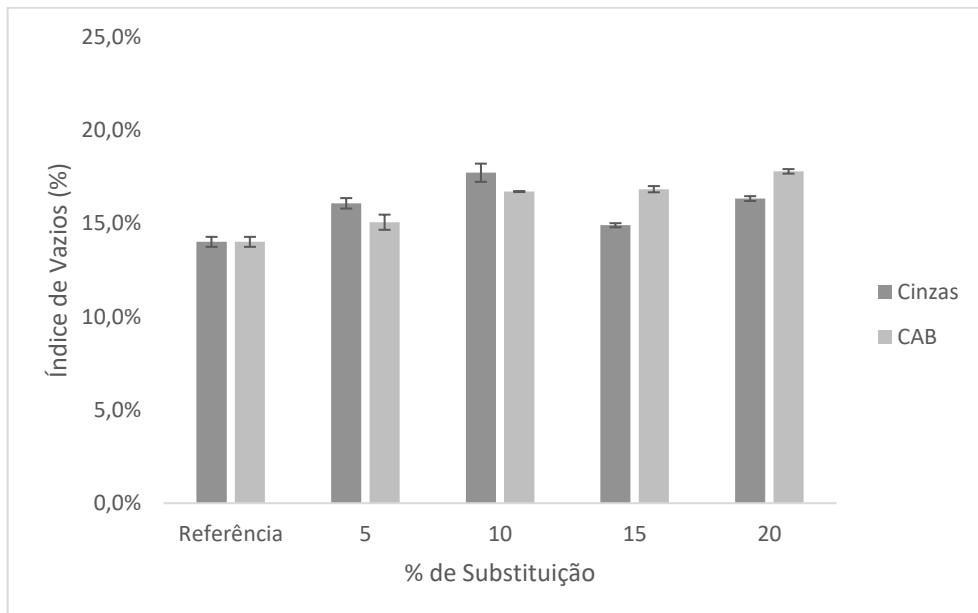
Nos Gráficos 24 e 25, estão os resultados dos ensaios de absorção de água por imersão e índice de vazios dos corpos-de-prova, respectivamente, em função do teor de substituição aos 28 dias de idade.

**Gráfico 24 - Resultados de absorção por imersão - pasta de cimento**



Fonte: Autoria própria, 2022.

**Gráfico 25 - Resultados do Índice de vazios - pasta de cimento**



Fonte: Autoria própria, 2022.

Observa-se, pelos resultados obtidos, que, assim como para a absorção de água por imersão quanto para o índice de vazios, que as substituições estudadas resultaram em valores relativamente maiores se comparados com os corpos de prova sem adição (0% de substituição) devido à massa específica dos materiais; com isso pode-se concluir que as argamassas com maiores teores de cinza tendem a ser mais porosas, o que justifica os maiores valores de absorção. Tal comportamento também foi obtido por De Paula *et al.* (2009), em seu estudo de substituição do cimento Portland por cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e por Matos e Guimarães (2017) em seu estudo de substituição do cimento Portland pelas cinzas da casca de coco verde.

Os resultados obtidos na absorção por imersão e no índice de vazios convergem com os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão e resistência à tração, uma vez que o aumento do índice de vazios gera menor capacidade de resistência do material indicando que as cinzas, apesar de não serem reativas à incorporação de teores maiores de adição, podem prejudicar seu desempenho.

## Considerações finais sobre o estudo da reatividade em matriz de cimento Portland

O Quadro 2 apresenta, de forma resumida, os resultados obtidos e os requisitos exigidos para que os materiais estudados fossem considerados pozolânicos.

**Quadro 2 - Resumo dos ensaios de avaliação da pozolanicidade**

Parâmetro	Material	
	Cinzas	CAB
<b>Requisitos químicos da NBR 12653 (ABNT, 2014)</b>		
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Não atende	Não atende
SO <sub>3</sub>	Atende	Atende
Álcalis disponíveis em Na <sub>2</sub> O	Não atende	Atende
Perda ao fogo	Não atende	Não atende
Teor de umidade	Atende	Não atende
<b>Requisitos físicos da NBR 12653 (ABNT, 2014)</b>		
Resistência mínima no IAP com cal	Não atende	-
Resistência mínima no ID com cimento	Atende	-
<b>Outros ensaios</b>		
Presença de halo amorfo na DRX	Não atende	Não atende
Fixação mínima de Ca(OH) <sub>2</sub> no Chapelle modificado	Não atende	Não atende

**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Analisando-se os resultados, observa-se que as cinzas e a CAB atendem um dos requisitos exigidos para serem considerados materiais pozolânicos (quantidade de SO<sub>3</sub>); as cinzas também têm comportamento que atinge o requisito no quesito da resistência mínima de ID com cimento. Tais resultados não são compatíveis com as características exigidas, dessa forma, segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), os materiais investigados não podem ser considerados pozolânicos.

Após estas constatações é que se propôs o estudo das substituições do cimento pelas cinzas e CAB para estudar o possível efeito filler dos materiais. Os resultados obtidos estão na Tabela 16.



**Tabela 16 - Resumo dos ensaios de avaliação da pasta de cimento**

Parâmetro	Cinzas		CAB	
	% Substituição	Resultados	% Substituição	Resultados
Resistência à compressão (MPa)	Referência	24,88	Referência	24,88
	5	21,38	5	21,13
	10	20,54	10	17,90
	15	21,06	15	19,43
	20	19,34	20	15,16
Resistência à tração por compressão diametral (MPa)	Referência	7,16	Referência	7,16
	5	5,02	5	2,01
	10	3,47	10	1,78
	15	5,09	15	1,45
	20	3,28	20	1,64
Absorção por imersão (%)	Referência	16,30	Referência	16,30
	5	19,30	5	17,80
	10	21,70	10	20,10
	15	17,60	15	20,30
	20	19,60	20	21,70
Índice de vazios (%)	Referência	14,00	Referência	14,01
	5	16,10	5	15,10
	10	17,70	10	16,70
	15	14,90	15	16,80
	20	16,30	20	17,80
Massa específica (g cm <sup>-3</sup> )	Referência	2,18	Referência	2,18
	5	2,28	5	2,13
	10	1,80	10	1,94
	15	1,69	15	1,65
	20	1,89	20	1,69

**Fonte: Autoria própria, 2022.**

Nos ensaios da pasta de cimento, é observado comportamento promissor para classificar os materiais estudados como fíler. Os mesmos apresentaram desempenhos satisfatórios na resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral, absorção por imersão, índice de vazios e massa específica. Verifica-se, no entanto, que os teores de substituição não devem ultrapassar 10 a 15%, pois os resultados indicam que, a partir destes teores, há redução de desempenho mecânico do material.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a utilização do resíduo industrial, cinza de caldeira, na biossorção da dipirona sódica com posterior estudo de sua reatividade em matriz de cimento Portland.

Na caracterização das cinzas, o PCZ encontrado foi de aproximadamente 10,00, e pH da solução com as cinzas de 11,96. Deste modo, pode-se observar que o  $\text{pH} > \text{PCZ}$ , o que indica que o sólido adsorvente é carregado negativamente na solução. Já o diâmetro médio de Sauter obtido para as cinzas foi de 0,100 mm, sendo que nas menores malhas (#325 e #400) ficaram retidos aproximadamente 38% da amostra.

A análise BET demonstrou que as cinzas apresentaram valores relativamente baixos de área específica ( $1924 \text{ m}^2/\text{kg}$ ), volume de poros ( $0,004195 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) e diâmetro médio de poros ( $4,361 \text{ nm}$ ). Com estes dados, e segundo a IUPAC, as cinzas foram classificadas como material mesoporoso (dp entre 2 nm e 50 nm); tal classificação também foi evidenciada pelo tipo de isoterma (Tipo 4 ou Tipo 5) obtida no ensaio.

Em relação à biossorção, o processo foi avaliado sob diferentes condições operacionais. Constatou-se que houve melhor desempenho na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sem alteração de pH e agitação de 130 rpm obtendo remoção de 93,23% para a solução de dipirona comercial. Já para a solução de dipirona padrão obteve-se 76,81% de remoção sob as mesmas condições avaliadas.

O teste cinético foi melhor representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem e evidenciou um processo de fisissorção, com energia de ativação de  $24,017 \text{ kJ/mol}$ . Os testes termodinâmicos indicam que o processo ocorre de forma espontânea, de natureza exotérmica e o valor positivo da entropia ( $\Delta S^\circ = 59,07 \text{ J/K.mol}$ ) indica um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução.

Na morfologia avaliada pelo MEV observou-se o formato irregular das partículas, assim como uma grande rugosidade superficial. Notou-se também, a maior presença de poros na cinza industrial antes do processo de biossorção comparada com a CAB.

Foi constatado, por meio da análise FTIR da cinza industrial, estiramento de OH, características de matéria orgânica e estiramento da ligação  $\text{SiO}_2$  (SOUTO, 2009). Há presença de calcita (BESSLER e RODRIGUES, 2008), um dos polimorfos do carbonato de cálcio (CERQUEIRA; TEIXEIRA, 2009).

Na análise FTIR da CAB, além dos grupos funcionais já mencionados, foram observadas vibração de alongamento relacionada ao  $-CH_3$  e ao  $-CH_2$ ; a presença do carbonato de cálcio (calcita) em (LEARNER, 1995); a presença da ligação  $C=O$  e uma banda de deformação no plano ( $O-Si-O$ ).

Em relação às características das cinzas e CAB, apenas na análise de umidade as cinzas atenderam à norma NBR 12653 (ABNT, 2014), a qual exige porcentagem de umidade inferior a 3%, enquanto que nas análises de perda ao fogo e fixação mínima de  $Ca(OH)_2$  no Chapelle modificado nenhuma das cinzas atingiu o limite mínimo especificado pela norma.

A composição química das cinzas e CAB, determinada pela análise de FRX, apresentou majoritariamente o composto de óxido de cálcio ( $CaO$ ), seguido de óxido de magnésio ( $MgO$ ). Já a análise de DRX mostrou a presença de calcita, caulinita, magnetita, quartzo, óxido de ferro e óxido de cálcio, sem a presença de halo amorfo, o que evidencia que não há reatividade nos materiais, e assim, não podem ser caracterizados com caráter pozolânico.

Os testes que avaliaram a reatividade em matriz de cimento Portland das cinzas e CAB mostraram que apenas as cinzas atenderam ao requisito físico de resistência mínima no ID com cimento para ser considerado material pozolânico, e tal comportamento é devido a presença do clínquer, já presente no cimento, e não necessariamente, devido as características das cinzas. Essa conclusão é reforçada no teste de resistência mínima no IAP com cal, no qual as cinzas não atingiram o limite mínimo para obter tal classificação.

Apesar das cinzas não terem obtido resultados mínimos exigidos para serem utilizadas como material pozolânico, as mesmas tiveram desempenho satisfatório no estudo do efeito filer, por meio das substituições em pastas de cimento. Assim, seus respectivos usos são promissores na substituição parcial do cimento na composição das argamassas, sendo a substituição de 10% ou 15% as substituições com melhor desempenho nas propriedades analisadas.

Com base em um dos nos princípios da economia circular, o reaproveitamento do resíduo estudado apresenta uma ótima alternativa para reduzir os impactos ambientais, tendo aplicação na bioissorção do fármaco dipirona sódica e, podendo ser utilizado na substituição parcial de cimento em matrizes cimentícias, devido ao efeito filer que apresentou.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, sugere-se para os trabalhos futuros:

- Avaliar outras condições operacionais para se obter os dados do Teste de Equilíbrio;
- Avaliar o processo de lixiviação nas argamassas com a inserção das cinzas após a biossorção;

## REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Brasil, 2012. 4 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Brasil. 2014. 4 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Brasil, 2014. 8 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222**: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Brasil, 2010. 7 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Brasil, 2005. 4 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11172**: Aglomerantes de origem mineral. Brasil, 1990. 5 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland Parte 1: Requisitos. Brasil, 2019. 27 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos — Requisitos. Brasil, 2014. 10 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13281**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Requisitos. Brasil, 2001. 3 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Brasil, 2010. 6 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Brasil, 2017. 4 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Brasil, 2018. 12 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 18:2012**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Brasil, 2012. 4 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 24:2002**: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de umidade. Brasil, 2002. 2 p.
- 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.

AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 40, n. 3-4, p.1347-1361, mar. 2005.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v.34, n.3, p.927-935, 2000.

ALVES, Fernanda Cristina. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/885>. Acesso em: 25 jan. 2021.

ALVES, T. C.; CABRERA-CODONY, A.; BARCELÓ, D.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; PINHEIRO, A.; GONZALEZ-OLMOS, R. Influencing factors on the removal of pharmaceuticals from water with micro-grain activated carbon. **Water Research**, [s.l.], v.144, p. 402-412, nov.2018.

AMORIM, T. M.; PAULISTA, C. R. **Análise do teor de umidade, cinzas e poder calorífico de cavaco de eucalipto utilizado como combustível em caldeira flamotubular**. Congresso Online de Engenharia de Materiais, 2021. Disponível em: <https://cdn.congresse.me/pgwsau6cf51pd8lh6wmoxrco7ym2>

ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 122, n. 3, p. 243–250, Jul. 2005.

ANJOS, Marcos Alyssandro Soares dos. **Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados**. 2009. 172 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/12742>. Acesso em: 15 jan. 2021.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia Brasileira**, volume 1. 6ª Ed. Brasília, 2019.

APPEL, Chip; MA, Lena Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, Elizabeth. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v.113, p.77 – 93, 2003.

AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Revista Eng. Sanitária Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.

ARAÚJO, N. N. de. **Desempenho de argamassas de revestimentos produzidas com agregados reciclados oriundos do resíduo de construção e demolição da Grande Natal-RN**. 2014. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/14856>. Acesso em: 10 mar. 2021.

ARIEF, V.O.; TRILESTARI, K.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Review: Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. **Clean Journal**, v. 32, p. 937-962, 2008.

- ARRAIS, P.S.D., FERNANDES, M.E.P., DA SILVA DAL PIZZOL, T., RAMOS, L.R., MENGUE, S.S., LUIZA, V.L., *et al.* Prevalência da automedicação no Brasil e fatores associados. **Revista Saúde Pública**, [s.l.], v. 50, n. 3, 2016.
- AY, F.; KARGI, F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 179, n. 1–3, p. 622–627, jul. 2010.
- AZEVEDO, Juliana Laboissière. **A Economia Circular Aplicada no Brasil: uma análise a partir dos instrumentos legais existentes para a logística reversa**. Congresso Nacional de Excelência em Gestão. Rio de Janeiro: 2015. Disponível em: <[http://www.inovarse.org/sites/default/files/T\\_15\\_036M.pdf](http://www.inovarse.org/sites/default/files/T_15_036M.pdf)>.
- BAN, C.C; RAMLI, M. **The Implementation of Wood Waste Ash as a Partial Cement Replacement Material in the Production of Structural Grade Concrete and Mortar: An Overview**. **Resources, Conservation and Recycling**, 55, 669-685. 2011.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007.
- BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F. An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 38, n. 9, p. 1311-1316, abr. 2003.
- BEAUSSE, J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. **Trends Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 23, n. 10– 11, p. 753–61, nov – dez. 2004.
- BESSLER, Karl E.; RODRIGUES, Laécio C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. **SciELO**. São Paulo, v. 31, n 1, dez. 2007. Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422008000100032](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100032)> Acesso em: 15 out. 2021.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, [s.l.], v. 16, n. 4, p. 523–530, 2003.
- BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilizations of coal fly ash. **Fuel**, [s.l.], v. 97, p. 1 -23, jul. 2012.
- BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T.; SALIM, M. R. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, [s.l.], v. 238, n. 1–3, p. 229–246, abri. 2009.
- BORLINI, M.C., SALES, H.F., VIEIRA, C.M.F., CONTE, R.A., PINATTI, D.G., MONTEIRO, S.N. Cinza da Lenha para Aplicação em Cerâmica Vermelha – Parte I: Características da Cinza. **Revista Cerâmica**, v.51, p. 192 – 196, Rio de Janeiro, 2005.
- BORRELY, I.S. CAMINADA, S. M. L., PONEZI, A. N., DOS SANTOS, D. R., SILVA, V. H. O. Contaminação de águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v.34, n.4, p. 556-663, 2012.
- BRAND, Martha Andreia. **Qualidade da biomassa florestal para o uso na geração de energia em função da estocagem**. 2007. 169 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/10397>. Acesso em: 14 set. 2020.

BRASIL. Decreto n.º 10.388, de 5 de junho de 2020. Regulamenta o § 1º do caput do art. 33 da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, e institui o sistema de logística reversa de medicamentos domiciliares vencidos ou em desuso, de uso humano, industrializados e manipulados, e de suas embalagens após o descarte pelos consumidores. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 5 jun. 2020.

BROOKS, R. R. **Plants that Hyperaccumulate heavy metals**, Cab International, New York, USA, 1998.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R.; Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], vol. 7, n. 6, p. 2154-2165, 2015.

CALDAS, S., ARIAS, J., ROMBALDI, C., MELLO, L., CERQUEIRA, M., MARTINS, A., PRIMEL, E. **Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: Data on 4-Year Monitoring**. *J. Braz. Chem. Soc.* [online]. 2019, vol.30, n.1, pp.71-80. ISSN 1678-4790. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180154>.

CAMPANHA, M. B., AWAN, A. T., DE SOUSA, D. N. R., GROSSELI, G. M., MOZETO, A. A., & FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, São Paulo, vol. 22, n.10, p. 7936–7947, 2014.

CARDOSO, M. F. **Utilização de resíduos da queima de biomassa para a produção de argamassa**. 2014. 45 f. TCC (Graduação) - (bacharelado - Engenharia Industrial Madeireira) - Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Itapeva, 2014. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/142907/000843048.pdf?sequence=1>

CAVALCANTI, W. E. C; BRAGA, T. P.; MIRANDA, M. O. Degradação fotocatalítica de ibuprofeno usando dióxido de titânio. 2021. **21º CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise**, 2021

CENTURIONE, S. L. **A mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos**. São Paulo, 156 p. 1999.

CERQUEIRA, W. V.; TEIXEIRA, A. M. R. F. **Avaliação da formação de polimorfos de carbonato de cálcio por termogravimetria e por espectroscopia do Infravermelho**. In: Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 32, 2009, São Paulo. São Paulo: SBQ, 2009.

CIRINO, M. A. G. **Estudo de pastas de cimento Portland com adições de cinzas de carvão mineral para uso na cimentação de poços de petróleo**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de PósGraduação em Engenharia Civil: Estruturas e Construção Civil, Fortaleza, 2016.

CHUNG, Y. Risk assessment and management of drinking water pollutants in korea. **Water science and technology**, [s.l.], v. 36, n. 12, p. 309–323, 1997.

CID, R. S.; FIGUEIRA, M. da C.; GUIMARÃES, L. L. **Avaliação dos Impactos Ambientais de Fármacos: Predição da Toxicidade de Fármacos para Organismos Aquáticos**. Santos. p. 16-20, 2019.

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

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais



para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:  
<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 18 fev. 2021.

COLLIER, R. **The Secret of the Ages**. Merchant Books, 1926.

CONICELLI, Bianca Pirilo. **Biossorção do chumbo e mercúrio pelas linhagens C. metallidurans (CH34) e C. metallidurans (CH34/PcM3) em meio aquoso**. 2017. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em:  
<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-15052017-160603/publico/2017ConicelliBiossorcao.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2021.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e Propriedades do Betão**. Vol. I. ed. LNEC. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 401 p. 1997.

COUTO, A. F.; SCWANTES-CEZARIO, N.; MORALES, G.; TORALLES, B.M.; Avaliação preliminar dos efeitos da substituição parcial do agregado miúdo por Cinza de Madeira de Eucalipto (CME) nas propriedades das argamassas. **Revista de Engenharia Civil IMED**, [s.l.], v. 5, n. 2, 2018.

COUTO, A. F. **Aproveitamento da cinza de madeira de eucalipto de fornos aviários como adição mineral em concretos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

CNI. CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Pesquisa sobre economia circular**, 2019. Disponível em: <  
[https://static.portaldaindustria.com.br/media/filer\\_public/91/29/91292dcc-f023-47cb-a52b-661c36cc6fa7/pesquisa\\_sobre\\_economia\\_circular\\_2019\\_1.pdf](https://static.portaldaindustria.com.br/media/filer_public/91/29/91292dcc-f023-47cb-a52b-661c36cc6fa7/pesquisa_sobre_economia_circular_2019_1.pdf)>

DAL MOLIN, D.C.C. Adições Minerais para Concreto Estrutural. In: **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, p. 345-379, 101. 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. in “Concreto: ciência e tecnologia”, G.C. Isaia (Org.), **Ibracon**, São Paulo, 2001.

DA COSTA, T. P. Environmental assessment of valorisation alternatives for woody biomass ash in construction materials. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 148, p. 67-79, 2019.

DA SILVA, M.; DA SILVA, W, L. Estudo termodinâmico de adsorção do diclofenaco de sódio utilizando o biossorvente de celulose. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 11, n. 2, 2020.

DA SILVA, D. C. C.; PIETROBELLI, J. M. T. Abreu. Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING JCR**, v. 7, p. 103008, 2019.

DA SILVA, B. C; ZANUTTO, A.; PIETROBELLI, J. M. T. A. Biosorption of reactive yellow dye by malt bagasse. **ADSORPTION SCIENCE & TECHNOLOGY JCR**, v. 1, p. 026361741882399, 2019.

DA SILVA, B. C. **Biossorção do corante amarelo REAFIX B8G a partir do bagaço de malte em batelada e sistema contínuo: avaliação experimental e simulação**

**fluidodinâmica computacional**. 2019. 173 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4040>. Acesso em: 07 dez. 2020.

DELOITTE. Chemistry 4.0: Growth through innovation in a transforming world. **Verband der Chemischen Industrie**, 2017.

DE PAULA, M. O., TINÔCO, I. de F. F., RODRIGUES, C. de S., DA SILVA, E. N., SOUZA, C. de F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.13, n.3, p.353–357, 2009.

DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 15 dez. 2020.

Ellen Mac Arthur Foundation. **Economia circular**. 2017. Disponível em: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/pt/economia-circular-1/principios-1> >.

EL-SAYED, H. E. M.; EL-SAYED, M. M. H. Assesment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potencial Biossorbents: A review. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2014, p.24, 2013.

FAGUNDES, Tathiane. **Estudo da interação do polímero quitosana-ferro(III)-r com íons inorgânicos em meio aquoso**. 2007. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2007. Disponível em: <https://siaiap39.univali.br/repositorio/handle/repositorio/1440>. Acesso em: 15 nov. 2020.

FARD, M. A.; BARKDOLL, B. Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, 2017.

FIDELIS, M. Z. **Degradação de triclosan e 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina via sistema Fe/Nb2O5/UV**. 2019. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

FIEP. **Elementos de Economia Circular**. Curitiba., 2019.

FENG, S.; ZHANG, X.; LIU, Y. New insights into the primary phototransformation of acetaminophen by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: photo-Fries rearrangement versus hydroxyl radical induced hydroxylation. **Water Research**, v. 86, p. 1–11, 2015.

FERNANDES, F.H.A; SANTANA, C.P; SILVA, P.C.D; MELO, C.A; SILVA, P. **Comparação de diferentes formulações contendo dipirona, citrato de orfenadrina e cafeína de fabricantes diferentes por dsc**. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso PanAmericano de Análise Térmica e Calorimetria. 01 A 04 de Abril de 2012- Campos do Jordão, SP- Brasil, Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/267984907\\_comparacao\\_de\\_diferentes\\_formulacoes\\_contendo\\_dipirona\\_citrato\\_de\\_orfenadrina\\_e\\_cafeina\\_de\\_fabricantes\\_diferentes\\_por\\_dsc](https://www.researchgate.net/publication/267984907_comparacao_de_diferentes_formulacoes_contendo_dipirona_citrato_de_orfenadrina_e_cafeina_de_fabricantes_diferentes_por_dsc) >.

FORMIGONI, M. W.; GODINHO, D. S. S.; JUNCA, E.; ANTUNES, E. G. P. Substituição do cimento Portland por resíduo de placa cerâmica em argamassa. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 62-67, jan./mar, 2019.

FRANÇA, D. F. S.; REY, R. O.; FERREIRA, L. R. C.; RIBEIRO, D. V. Avaliação da reologia, da RAA e das propriedades de argamassas no estado fresco utilizando cinza de eucalipto como substituição parcial ao cimento Portland. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 16, n. 3, p. 153-166, jul./set, 2016.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. **Synthesis and characterization of zeolite from coal ashes modified by cationic surfactant**. *Cerâmica* [online]. 2012, vol.58, n.345, pp.77-83. ISSN 0366-6913. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000100013>.

GARCÍA-MATEOS, F. J. et al. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 18–30, 2015.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. Prentice-Hall, 3. ed., 1993, 921 p.

GEISSEN, V., *et al.* Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 47, n. 3, julho 1974.

GLUITZ, A. C.; MARAFÃO, D. **Utilização da Cinza da Madeira de Eucalipto na Substituição Parcial do Cimento Portland em Argamassa**. 2013. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso em Bacharelado em Química Industrial – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

GOBBI, A.. **Atividade Pozolânica de Adições Mineraias pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

GONÇALVES, T. M.; BARROSO, A. F. da F. A economia circular como alternativa à economia linear - ISSN 2447-0635. **Anais do XI Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe**, 2019.

GRABOWSKI, T. T. S. **Eco-friendly cement mortar with WWTP sludge recovery**. Mestrado de dupla diplomação com a UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2020.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, p.451–465. 1999.

HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6272–6280, 2010.

HOPPE FILHO, J. **Efeitos da adição de cal hidratada sobre a permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de concreto com altos teores de adições mineraias**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2002.

HOPPE FILHO, J., GOBBI, A., PEREIRA, E., *et al* “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): índice de atividade pozolânica com cimento cal (IAP), difração de raios-x (DRX) e Chapelle modificado,” **Revista Matéria**, v. 22, n. 3, 2017.

INTERFARMA, GUIDE 2019. **Nebraska Composição Gráfica**. Brasil, 2019.

IUPAC. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2013. Disponível em: <<http://www.iupac.org/home/about.html>>

JAIN, S. N.; GOGATE, P.R. Adsorptive removal of acid violet 17 dye from wastewater using biosorbent obtained from NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation of fallen leaves of *Ficus racemose*. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 132-143, 2017.

JESUS, P. S. **Biossorção de sulfametoxazol em bagaço de cana-de-açúcar**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016. Disponível em: [http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9572/1/CT\\_COQUI\\_2016\\_2\\_13.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9572/1/CT_COQUI_2016_2_13.pdf). Acesso em: 19 mar. 2021.

KAPELEWSKA, J. et al., Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. **Microchemical Journal**, v.137, out. 2017.

KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T. Biosorption - An Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review. **Bioresource Technology**, Essex; p.195-206, 1995.

KILPIMAA, S.; KUOKKANEN, T.; LASSI, U. Characterization and utilization potential of wood ash from combustion process and carbon residue from gasification process. **BioResources**, v.8, n.1, p. 1011-1027, 2013.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Biosorption of Cu from Ferruginous Wastewater by Algal Bio-mass. **Water Research**, v. 32, p. 2760-2768, 1998.

KURZ, M. N.; BRANDELLI, T. M.; PALIGA, C. M.; TORRES, A. S. A potencialidade do uso de resíduo de borracha de pneu em argamassa: análise das propriedades físicas e mecânicas. **Revista Matéria**, v.23, n.3, 2018.

LEARNER, T. The use of a diamond cell for the FTIR characterisation of paints and varnishes available to twentieth century artists. **IRUG<sup>2</sup> Meeting**, p. 7-20, 1995. Disponível em: <http://www.irug.org/documents/1Learner.pdf>. Acesso em: 15 out. 2021.

LI, Z.Y., LI, J., LANGE, R., LIU, J.C., MINTZER, B. Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth's transition zone pressures with implications for the deep carbon cycle. **Earth and Planetary Science Letters**, 457, 395-402, 2017.

LITTLE, A. D. et al. **Estudo sobre aplicações de escórias siderúrgicas**. Preparado para: Instituto Brasileiro de Siderurgia – IBS e Empresas Siderúrgicas Associadas. 1999.

LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, vol. 41, n. 12, p. 1244 - 1256, Dezembro, 2011.

MACHADO, K. C., GRASSI, M. T., VIDAL, C., PESCARA, I. C., JARDIM, W. F., FERNANDES, A. N., SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of

emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of The Total Environment**, vol. 572, p. 138–146, 2016.

MACIEL, S. E. de L. **Avaliação da adsorção de manganês na zeólita sintética ZSM-5 antes e após a sua utilização como catalisador do craqueamento de petróleo**. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3573>. Acesso em: 22 set. 2020.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious materials. **Gordon Breach**, Amsterdam, 1996.

MALTA, J. O.; SILVA, V. S.; GONÇALVES, J. P. Argamassa contendo agregado miúdo reciclado de resíduo de construção e demolição. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais (GESTA)**, v.1, n.2, p. 176-188, 2013.

MARTINS, A. F.; VASCONCELOS, T. G.; HENRIQUES, D. M.; FRANK, C. da S.; KÖNIG, A.; KÜMMERER, K.; Concentration of Ciprofloxacin in Brazilian Hospital Effluent and Preliminary Risk Assessment: A Case Study. **Clean: Soil, Air, Water**, vol. 36, n. 264, 2008.

MATOS, S. R. C.; GUIMARÃES, C. C. Utilização da cinza da casca do coco verde como substituição parcial do cimento Portland em argamassas. **REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. Vol. 13 - nº 1. 2017

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**. [s.l.], v. 37, n. 4, p. 551 – 558, 2007.

MAYSTRENKO, V. et al. Polychlorinated dioxin and dibenzofuran levels in the environment and food from the republic of bashkortostan, russia. **Chemosphere**, out. 1998. v. 37, n. 9-12, p. 1699–1708. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653598002355>.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, nº 1, p. 188–197, 2009.

MITTAL, A. MITTAL, J. KURUP, L. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials— Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.567–578, 2006.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO<sub>2</sub> and simulated solar irradiation. **Water Research**, v. 42, n. 3, p. 585–594, 2008.

MEHTA, P.Kumar; MONTEIRO, Paulo J.M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3ª Edição. São Paulo: IBRACON, 674 p, 2008.

MILOVANOVIĆ, B.; et al. Wood biomass ash as a raw material in concrete industry. **Građevinar**, v. 71, n. 06, p. 505-514, 2019.

MOCTEZUMA, E. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 130–138, 2012.

- MODOLO, R. C. E.; FERREIRA, V. M.; TARELHO, L. A.; LABRINCHA, J. A.; SENFF, L.; SILVA, L. Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion. **Construction and Building Materials**, v. 45, p. 275-281, 2013.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, G.; KUNDAN, K. Removal of Dyes from Wastewater Using Fly ash, a Low-Cost Adsorbent. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 3688-3695, 2002.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, eco toxicológicos e regulatórios. **Revista Química Nova**, vol. 40, n. 9, p. 1094 - 1110, 2017.
- MONTEIRO, Monica (Ed.). Economia Circular. **Start & Go**, Lisboa, v. 1, n. 20, p.3-3, abr. 2018.
- MOREIRA, N. F. F. et al. Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. **Water Research**, v. 87, p. 87–96, 2015.
- MOURA, L. S. Caracterização da atividade pozolânica das cinzas de algaroba produzidas sob diferentes temperaturas. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECiMat)**. Joinville, 2012.
- NASCIMENTO, J.L.; JÚNIOR, G.A.M.; PORTELA, R.R., et al. Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente **Revista Matéria**. v.24, n.3, 2019.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 4ª ed. Wiley, New York, 1986.
- NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 357–365, 2016.
- NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**, 4th Edition. Pitman Publishing Comp. Ltd., New York, 1995.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.
- NORMAN. Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances, 2018. Disponível em: [www.norman-network.net](http://www.norman-network.net).
- OGTROP, R.-J. VAN. **The Key Elements of the Circular Economy**. Disponível em: <<https://www.circle-economy.com/circular-economy/key-elements>>. Acesso em: 16 ago. 2022.
- ORO, A. C. P. **Estudo da substituição parcial do adsorvente comercial por cinzas de cavaco de madeira no branqueamento do óleo de soja**. Dissertação de Mestrado - Engenharia Química, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, Maringá, 2014.
- PECCHIO, M. **A Influência de Fósforo, Enxofre e Estrôncio na Mineralogia do Clínquer Portland**. 2013.100f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PÉREZ-ESTRADA, L. A. et al. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4 SPEC. ISS., p. 219–226, 2005.

PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. **Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita Egeria Densa**. 2012. 125 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

PINO, Gabriela Alejandra Huaman. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Puc-Rio, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=7596@1>. Acesso em: 05 jan. 2021.

PINO, G.H., TOREM, M.L. Aspectos Fundamentais da biossorção de metais não ferrosos - estudo de caso. **Tecnol. Metal. Master. Miner.**, São Paulo, p.57-63; 2011.

**PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021** - Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 2021.

QUEIROZ, F. B.; SILVA, J. C.; AQUINO, S. F.; COUTRIM, M. X.; AFONSO, R. J. C. F. J.; Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up extraction and high-performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-resolution mass spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol.25, n.2, pp.298-312, 2014.

RAVERDY M., BRIVOT F., PAILLERE A.M., DRON, R. **Appreciation de l'activite pouzzolanique des con-stituants secondaires**. In: 7th Int. Congr. Chem. Cem. Paris, 1980.

REIS, Marielza Corrêa dos. **Incorporação de resíduos de carvão vegetal em argamassas cimentícias**. 2019. 137 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11428?show=full>. Acesso em: 05 mar. 2021.

RESENDE, D. S. **Estudo do efeito da incorporação de cinzas de cavaco de eucalipto como material cimentício suplementar**. 2013. 168 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Ouro Preto, 2013. <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/4411>

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; DE MARCHI, M. R. R.; Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Revista Química Nova**, vol. 30, p. 688, 2007.

RIBEIRO, V., WERDINE, D., BARBOSA, L., PINHEIRO, M., OLIVEIRA, A., ALVES, A., & SILVA, L. Tijolo solo cimento com acréscimo de resíduos de borracha de pneu. **Research, Society and Development**, v.10. p. 12, 2021.

RHEINHEIMER, Martin Oscar Witzke. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. 2016. 57 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RICHARDSON, S. D. Water analysis. **Analytical chemistry**, jun. 1999. v. 71, n. 12, p. 181–216. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/a19900060>>.

ROCHA, G.G.N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. Belo Horizonte, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l.] A Wiley - Interscience Publication, 1939.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; CATALUNA, R.; THUE, P.S.; PROLA, L.D.T.; PUCHANA-ROSETO, M.J.; MACHADO, F.M.; PAVAN, F.A.; DOTTO, G.L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p.18–27, 2015.

SEADER, J.D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. John Wiley & Sons, Inc. p. 822. 2010.

SEGUNDO, J. J. B. T. **Produção de carvão ativado a partir do endocarpo de coco visando remoção de paracetamol por adsorção**. 2018. 70 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018. Disponível em: [https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/12509?locale=pt\\_BR](https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/12509?locale=pt_BR). Acesso em: 15 set. 2020.

SHAKIR, M. et al. Photocatalytic degradation of the Paracetamol drug using Lanthanum doped ZnO nanoparticles and their in-vitro cytotoxicity assay. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 159–167, 2016.

SHIHOMATSU, H. M; MARTINS, E. A.J.; COTRIM, M. E.B.; LEBRE, D. L T.; PIRES, M. A.F. Avaliação da ocorrência de fármacos nas águas de represas do Estado de São Paulo, SP, Brasil. In: SAFETY, HEALTH AND ENVIRONMENT WORLD CONGRESS, 15th, July 19-24, 2015, Porto, Portugal. **Proceedings**. 2015.

SILVA, A. S. R., **Argamassas: Conceitos, tipos e funções**. Comunidade da construção, Salvador, 2008.

SILVA, S. R. da; ANDRADE, J. J. O.; Sustentabilidade na indústria da construção civil: investigação da potencialidade de emprego de Resíduos de Construção e Demolição (RCD) e cinza volante em concretos. **Revista Espacios**. v. 38, nº 27. p. 15, 2017.

SILVA, R. B.; FONTES, C. M. A.; LIMA, P. R. L.; GOMES, O. da F. M.; LIMA, L. G. L. M.; MOURA, R. C. de A.; TOLEDO FILHO, R. D. Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 15, n. 4, p. 321-334, out./dez. 2015. ISSN 1678-8621 Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. <http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212015000400053>

SILVA, M. V. R. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS)**. 2012. 80f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

SILVERSTEIN, Robert M; WEBSTER, Francis X. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SING, K. S.W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid



Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1984.

SLEKJO, F. L. **Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application**. New York: Marcel Dekker Inc., 223 p., 1985.

SNYDER, S. A. et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, p. 156–181, 2007.

SOARES, A. F. S.; SOUZA, L. P. S. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO POR POLUENTES EMERGENTES E O DIREITO À SAÚDE. **Revista de Direito Sanitário**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 100-133, out/2019. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/rdisan/article/view/169658>. Acesso em: 28 fev. 2021.

SOLANO, M. de L. M.; MONTAGNER, C. C.; VACCARI, C.; JARDIM, W. F.; ANSELMO-FRANCI, J. A.; CAROLINO, R. de O. G.; LUVIZUTTO, J. F.; UMBUZEIRO, G. de A.; DE CAMARGO, J. L.; Potential endocrine disruptor activity of drinking water samples. **Endocrine Disruptors**, vol. 3, n. 1, 2015.

SONG, J. et al. KBrO<sub>3</sub> and graphene as double and enhanced collaborative catalysts for the photocatalytic degradation of amoxicillin by UVA/TiO<sub>2</sub> nanotube processes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 52, p. 32–37, 2016.

SOUTO, F. A. F. **Avaliação das Características Físicas, Químicas e Mineralógicas da Matéria-Prima Utilizada na Indústria de Cerâmica Vermelha nos municípios de Macapá e Santana-ap**. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. Belém, 2009. Disponível em: <[http://www.iepa.ap.gov.br/arquivopdf/monografia\\_caracteristicas\\_fisicas\\_quimicas\\_e\\_mineralogicas.pdf](http://www.iepa.ap.gov.br/arquivopdf/monografia_caracteristicas_fisicas_quimicas_e_mineralogicas.pdf)>. Acesso em: 15 out. 2021.

STAHEL, W. R. Circular economy. **Nature**. V. 531, p. 435-438, 2016.

STUMPF, M.; HABERER, K.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.; **J. Braz. Chem. Soc**, v. 8, p. 509, 1997.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2 edition ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

TRINTA, R. P. B. **Caracterização do clínquer e comportamento físico-mecânico do cimento**. Rio de Janeiro, 2019. 102p. Dissertação do mestrado -Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2019.

TSEZOS, M.; Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 241-243, 2001.

TSIPI, D. et al. Determination of acidic pesticides in the drinking water of greece using capillary gas chromatography-mass spectrometry. **Water, air, and soil pollution**, 1998. v. 104, n. 3-4, p. 259–268.

USGS. United States Geological Survey. **Contaminants of emerging concern in the environment**. 2018.

VOLESKY, B., HOLAN, Z.R. Biosorption of Heavy Metals. **Biotechnology Progress**, 11: 235-250, 1995.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Minas Gerais: Editora UFM, 1996.

WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WENG, X. et al. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemosphere**, v. 103, p. 80–85, 2014.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.093>.

ZHANG, Z.G., MAO, Z., Liu, X., ZHANG, Y.G., BRODHOLT, J. Stability and Reactions of CaCO<sub>3</sub> Polymorphs in the Earth's Deep Mantle. **Journal of Geophysical Research-Solid Earth**, 123(8), 6491-6500, 2018.