

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA**

**LUCAS LACERDA CABRAL**

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA,  
EM CERÂMICA VERMELHA SEM E COM PRÉ-ATIVAÇÃO QUÍMICA  
E TERMOQUÍMICA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2019**

**LUCAS LACERDA CABRAL**

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA,  
EM CERÂMICA VERMELHA SEM E COM PRÉ-ATIVAÇÃO QUÍMICA  
E TERMOQUÍMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2.

Orientadora: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

CURITIBA  
2019

**LUCAS LACERDA CABRAL**

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA,  
EM CERÂMICA VERMELHA SEM E COM PRÉ-ATIVAÇÃO QUÍMICA  
E TERMOQUÍMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

---

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig  
UTFPR-CT

---

Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues  
UTFPR-CT

---

Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig (orientadora)  
UTFPR-CT

---

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria  
(coordenador de curso)

Curitiba, 09 de Julho de 2019.

## **AGRADECIMENTOS**

A gratidão é, sem dúvida alguma, um dos pilares da nossa vida e tendo em vista a conclusão dessa etapa, eu não poderia deixar de exercê-la...

Agradeço a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível. Por me proporcionar a determinação, a sabedoria, a paciência e a persistência necessárias ao longo da minha trajetória para chegar a esse objetivo.

Agradeço imensamente aos meus pais Roseli Silverio Lacerda Cabral e Edison Ferreira Cabral por todo o apoio, incentivo, ensinamentos e amor ao longo da minha graduação e também da minha vida.

Ao meu irmão Rafael Lacerda Cabral, pelo companheirismo e por tornar os meus dias mais leves e agradáveis. Por toda a paciência e compreensão também.

Agradeço a todos os meus familiares e amigos pelo apoio, incentivo e carinho. Agradeço em especial a minha tia e madrinha Maria Rosana Lacerda dos Santos e as minhas avós Neide Silverio Lacerda e Sebastiana Aparecida Cabral, que infelizmente não estão mais aqui para ver essa minha conquista, mas que sei que estejam onde estiverem, estão muito contentes por eu ter concluído mais essa importante etapa.

Agradeço a minha orientadora Karina Querne de Carvalho Passig pela oportunidade de dar meus primeiros passos na pesquisa através da iniciação científica e também pela realização desse trabalho. Sou e serei eternamente grato também por todos os ensinamentos e conhecimentos transmitidos, por todo o incentivo, por todo respeito e paciência que sempre teve comigo, além da confiança no meu trabalho.

Agradeço aos professores Fernando Hermes Passig e Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues, por aceitarem fazer parte da banca avaliadora durante o TCC 1 e o TCC 2. Por todas as sugestões, dicas e contribuições para a realização desse trabalho.

Agradeço a todos os professores que passaram por mim durante a minha formação no período da graduação, em especial aos professores do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), por todo o conhecimento transmitido, toda a paciência e respeito ao ensinar. Sou grato também, em especial,

aos professores Poliana Macedo dos Santos e Marcus Vinicius de Liz pela oportunidade, ensinamentos e confiança durante minha permanência no estágio no laboratório de ensino de química analítica.

Agradeço aos colegas do curso de química por todo o apoio, por todo o incentivo, pelas risadas, pelos momentos de descontração, enfim... por tudo mesmo. Agradeço em especial, pela amizade e convívio diário, aos colegas Bruno Blaszczyk Neves, Eliane Adams, Fernanda Gonçalves Morro, Julie Christine Duarte, Kethlyn Ghellere Moscon, Leticia Barros Prado, Luana Moreira Ferreira, Manuela Teixeira, Wilson Aparecido de Oliveira e a todo o pessoal da Q13.

Agradeço ao colega de laboratório e mestre Mateus Xavier de Lima por toda a sua disponibilidade e comprometimento em me ajudar, esclarecer as dúvidas, dar ideias e sugestões durante a realização deste trabalho.

Agradeço aos colegas do laboratório de saneamento (LabSan), aos que já passaram e que ainda estão, durante todo esse período que estive por lá, por todo auxílio na realização deste trabalho, pelos esclarecimentos de dúvidas, pelos momentos de descontração e por tornarem os longos momentos de laboratório menos cansativos. Minha gratidão a Aldria Diana Belini, André Gustavo Patel, Daiane Cristina de Freitas, Débora de Lima, Francine Leal, Gabriela Ribeiro Marcelino, Gilmara Leobet Dias, Izadora Consalter Pereira, Jéssica Luiza Bueno Trevizzani, Jonar Johannes Roth, Jossy Karla Brasil, Leonardo Kozak Michelin, Mariana Irene Hoppen, Mateus Kreutz Pauli, Samara Graciela de Faria, Thayse Nathalie Ferro e Thiago Castanho Pereira.

Agradeço ao técnico Alexandre José Gonçalves do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) do Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) do campus Curitiba pela realização das análises de caracterização de MEV, EDS e DRX.

Agradeço ao professor José Alberto Cerri do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) por proporcionar a utilização das instalações e equipamentos necessários para a realização das demais análises de caracterização e também, ao técnico Felipe Perretto do Núcleo de Pesquisa Tecnológica (NPT) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Curitiba pela realização dessas análises.

Agradeço a UTFPR por conceder o espaço físico, com toda sua estrutura e materiais necessários para a realização desse trabalho. Agradeço também aos demais servidores da instituição.

Agradeço a FUNASA pelo financiamento do projeto “*Implantação de estações de fitotratamento com espécies de macrófitas aquáticas nativas em escala piloto para tratamento de esgotos sanitários – EFES*”, aprovado no Edital de chamamento público DESAM/FUNASA 01/2014 (Processo nº 25100.011,282/2014-87).

Gratidão a todos que contribuíram de alguma maneira durante minha formação e durante a realização desse trabalho.

## RESUMO

CABRAL, Lucas Lacerda. **Adsorção e dessorção de fósforo em solução aquosa, em cerâmica vermelha sem e com pré-ativação química e termoquímica**. 114 f. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

O fósforo, embora nutriente para diversos organismos, é prejudicial ao ambiente aquático quando em altas concentrações. Neste trabalho foram avaliadas a adsorção e a dessorção deste poluente em solução aquosa em cerâmica vermelha, sem e com pré-ativação química (cal dolomítica) e termoquímica (calcinação prévia). A cerâmica vermelha, popularmente conhecida como tijolo, foi utilizada como adsorvente por ser um passivo ambiental de resíduos da construção civil. Os materiais adsorventes foram caracterizados físico-química e texturalmente por meio de análises de pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), granulometria, porosimetria por intrusão de mercúrio, picnometria de hélio, termogravimetria, método de Blaine e de Chapelle. Estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos de adsorção e de dessorção foram conduzidos para cada adsorvente. Modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e de pseudo-segunda ordem de Ho-McKay foram ajustados aos resultados experimentais dos ensaios cinéticos. Modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos resultados experimentais dos ensaios de equilíbrio. Com os resultados dos ensaios termodinâmicos nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C foi possível verificar que os processos são exotérmicos e espontâneos pela energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) padrão das reações. Para todos os processos observou-se que o acréscimo da temperatura aumentou tanto a quantidade máxima de fósforo adsorvida, quanto dessorvida. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem se ajustaram aos dados cinéticos, com  $R^2$  0,98 para cerâmica *in natura* (TIN) e 0,99 para cerâmicas com ativação química (TQA) e termoquímica (TTQA). Melhores ajustes dos dados de equilíbrio foram obtidos pelo modelo de Langmuir para TIN ( $R^2$  0,99) e pelo modelo de Sips para TQA ( $R^2$  0,99) e TTQA ( $R^2$  0,99). As maiores eficiências de adsorção do fósforo alcançadas foram de 53%, 85% e 76% para TIN, TQA e TTQA, respectivamente. Nos ensaios de dessorção, os melhores ajustes a cinéticos foram pelo modelo de pseudo-segunda ordem para TIN ( $R^2$  0,88) e de pseudo-primeira ordem para TQA ( $R^2$  0,90) e TTQA ( $R^2$  0,74). As isotermas de equilíbrio de dessorção para os adsorventes foram de acordo com o modelo de Sips ( $R^2$  0,99). Assim, foi possível concluir que a cerâmica vermelha pode ser utilizada como adsorvente alternativo na remoção de fósforo em solução aquosa, sendo uma opção à sua disposição final em aterro industrial.

**Palavras-chave:** Cinética. Isoterma. Termodinâmica. Resíduos de construção e demolição.

## ABSTRACT

CABRAL, Lucas Lacerda. **Adsorption and desorption of phosphorus in aqueous solution, in red ceramic without and with chemical and thermochemical preactivation.** 114 p. Work of Course Completion. Bachelor of Chemistry. The Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2019.

Phosphorus, although nutrient for various organisms, is harmful to the aquatic environment when in high concentrations. In this work, the adsorption and desorption of this pollutant in aqueous solution in red ceramic, without and with chemical preactivation (dolomitic lime) and thermochemical (prior calcination) were evaluated. The red ceramic, popularly known as brick, was used as an adsorbent because it is an environmental liability of construction wastes. The adsorbent materials were characterized physicochemical and texturally through pH analysis at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), particle size distribution, mercury intrusion porosimetry, helium pycnometry, thermogravimetry, Blaine and Chapelle method. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of adsorption and desorption were conducted for each adsorbent. Lagergren pseudo-first order and Ho-McKay pseudo-second order models were fitted to the experimental results from the kinetic assays. Langmuir, Freundlich and Sips models were fitted to the experimental results of the equilibrium assays. With the results of the thermodynamic assays at temperatures of 25, 35 and 45 °C it was possible to verify that the processes are exothermic and spontaneous by the standard Gibbs energy ( $\Delta G^\circ$ ), entropy ( $\Delta S^\circ$ ) and enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) of the reactions. For all the processes it was observed that the addition of temperature increased both the maximum amount of phosphorus adsorbed and desorbed. The pseudo-first and pseudo-second order models were adjusted to the kinetic data, with  $R^2$  0.98 to the *in natura* ceramic (INC) and 0.99 to the ceramic with chemical activation (CCA) and thermochemical (CTCA). The equilibrium data were better adjusted to the Langmuir model to INC ( $R^2$  0.99) and Sips model to CCA ( $R^2$  0.99) and CTCA ( $R^2$  0.99). The highest efficiencies of phosphorus adsorption achieved were 53%, 85% and 76% to INC, CCA and CTCA, respectively. In the desorption experiments, the kinetics obtained the best adjustments according to the pseudo-second order model to INC ( $R^2$  0.88) and pseudo-first order for CCA ( $R^2$  0,90) and CTCA ( $R^2$  0,74). Desorption equilibrium isotherms to the adsorbents were in accordance with the Sips model ( $R^2$  0.99). Thus, it was possible to conclude that the red ceramic can be used as an alternative adsorbent in the removal of phosphorus in aqueous solution, being an option to its final disposal in industrial landfill.

**Keywords:** Kinetics. Isotherm. Thermodynamics. Construction and demolition wastes.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química das argilas, matéria-prima dos materiais cerâmicos.....	26
Figura 2. Etapas do processo cinético de adsorção.....	29
Figura 3. Sistema de classificação de isotermas proposto por Giles et al. ....	31
Figura 4. Fluxograma geral das etapas experimentais desenvolvidas. ....	40
Figura 5. Fluxograma das etapas de preparação dos adsorventes.....	41
Figura 6. Materiais adsorventes no final da preparação.....	42
Figura 7. Resultados do pHPCZ para os materiais cerâmicos adsorventes.....	52
Figura 8. Fotomicrografias da microscopia eletrônica de varredura dos materiais adsorventes antes do experimento.....	54
Figura 9. Difractogramas dos materiais adsorventes. ....	58
Figura 10. Curvas granulométricas dos materiais cerâmicos.....	60
Figura 11. Termograma da análise termogravimétrica (ATG ) dos materiais adsorventes. ....	61
Figura 12. Termograma da análise térmica diferencial (ATD) dos adsorventes. ....	62
Figura 13. Gráfico da porosidade em função do diâmetro de poros. ....	64
Figura 14. Curva analítica de fósforo dos ensaios de adsorção.....	68
Figura 15. Curva analítica de fósforo dos ensaios de dessorção.....	68
Figura 16. Gráfico da concentração de fósforo e da quantidade de fósforo adsorvido em função do tempo para os materiais adsorventes.....	70
Figura 17. Cinética de adsorção do fósforo nos três materiais adsorventes. ...	72
Figura 18. Isotermas de adsorção do fósforo nos três materiais adsorventes. ....	75
Figura 19. Eficiência de adsorção dos três tipos de tijolos.....	77
Figura 20. Resultados termodinâmicos de adsorção de fósforo nos materiais cerâmicos (a) TIN, (b) TQA e (c) TTQA. ....	78
Figura 21. Termodinâmica de adsorção para o TIN conforme os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.....	80
Figura 22. Termodinâmica de adsorção para o TQA conforme os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.....	82
Figura 23. Termodinâmica de adsorção para o TTQA conforme os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.....	84
Figura 24. Resultados dos testes de dessorção para todos os materiais adsorventes utilizando diferentes soluções regenerantes.....	88
Figura 25. Cinética de dessorção do fósforo nos três materiais adsorventes. ....	90
Figura 26. Isotermas de dessorção de fósforo nos três materiais adsorventes. ....	93
Figura 27. Resultados termodinâmicos da dessorção de fósforo nos materiais cerâmicos (a) TIN, (b) TQA e (c) TTQA.....	95
Figura 28. Termodinâmica de dessorção para o TIN conforme os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.....	96

<b>Figura 29. Termodinâmica de dessorção para o TQA conforme os modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.....</b>	<b>98</b>
<b>Figura 30. Termodinâmica de dessorção para o TTQA conforme os modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.....</b>	<b>100</b>

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Comparação das características principais dos processos de fisiossorção e quimiossorção.....	28
Quadro 2. Dados termodinâmicos de adsorção em relação à espontaneidade de reações químicas. ....	35
Quadro 3. Estudos sobre adsorção de fósforo em diferentes materiais adsorventes à base de argila.....	35
Quadro 4. Estudos sobre dessorção de fósforo. ....	37

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados obtidos pela análise de EDS dos adsorventes.....	55
Tabela 2. Resultado dos compostos obtidos pela análise de FRX dos materiais adsorventes.....	56
Tabela 3. Resultado dos elementos obtidos pela análise de FRX dos materiais adsorventes.....	56
Tabela 4. Valores quantitativos obtidos pela análise de DRX.....	58
Tabela 5. Resultados obtidos através do ensaio de picnometria de hélio.....	63
Tabela 6. Resultados obtidos pelo ensaio de Blaine. ....	65
Tabela 7. Resultados obtidos pelo ensaio de Chapelle. ....	66
Tabela 8. Parâmetros obtidos pela regressão linear das curvas analíticas.....	69
Tabela 9. Parâmetros obtidos pelos ajustes dos ensaios cinéticos de adsorção. ....	72
Tabela 10. Parâmetros obtidos pelos ensaios das isotermas de adsorção.....	76
Tabela 11. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo in natura a 25 °C, 35 °C e 45 °C. ....	81
Tabela 12. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo quimicamente ativado a 25 °C, 35 °C e 45 °C.....	83
Tabela 13. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo termoquimicamente ativado a 25 °C, 35 °C e 45°C.	85
Tabela 14. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de fósforo nos adsorventes TIN, TQA e TTQA. ....	86
Tabela 15. Parâmetros obtidos pelos ajustes cinéticos dos ensaios de dessorção. ....	91
Tabela 16. Parâmetros obtidos pelos ensaios de isotermas de dessorção.....	93
Tabela 17. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo in natura a 25 °C, 35 °C e 45 °C. ....	97
Tabela 18. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo quimicamente ativado a 25 °C, 35 °C e 45 °C.....	99
Tabela 19. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo termoquimicamente ativado a 25 °C, 35 °C e 45°C.	100
Tabela 20. Parâmetros termodinâmicos da dessorção de fósforo nos adsorventes TIN, TQA e TTQA. ....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AT	Análise Térmica
ATD	Análise Térmica Diferencial
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DRX	Difratometria de Raios-X
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X
LABSAN	Laboratório de Saneamento
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
NPT	Núcleo de Apoio à Pesquisa Tecnológica
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
RNA	Ácido Ribonucleico
TG	Análise Termogravimétrica
TIN	Tijolo/cerâmica <i>In Natura</i>
TQA	Tijolo/cerâmica Quimicamente Ativado
TTQA	Tijolo/cerâmica Termoquimicamente Ativado
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$\Delta G^{\circ}$	Varição da Energia de Gibbs Padrão
$\Delta H$	Varição da Entalpia
$\Delta H^{\circ}$	Varição da Entalpia Padrão
$\Delta S^{\circ}$	Varição da Entropia Padrão
$C_{\text{eq}}$	Concentração de Adsorvato no Equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
K	Kelvin
$K_{\text{eq}}$	Constante de Equilíbrio
$k_1$	Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo-Primeira Ordem ( $\text{h}^{-1}$ )
$k_2$	Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ( $\text{g mg h}^{-1}$ )
$k_{1d}$	Constante da Taxa de Dessorção de Pseudo-Primeira Ordem ( $\text{h}^{-1}$ )
$k_{2d}$	Constante da Taxa de Dessorção de Pseudo-Segunda Ordem ( $\text{g mg h}^{-1}$ )
$K_F$	Constante de Capacidade de Adsorção de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_L$	Constante de Capacidade de Adsorção de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$K_S$	Constante de Capacidade de Adsorção de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ )
n	Grau de Heterogeneidade de Superfície do Adsorvente
$q_{0d}$	Quantidade Inicial de Adsorvato no Processo de Dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{\text{eq}}$	Quantidade Adsorvida por Grama de Adsorvente no Equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{\text{eqd}}$	Quantidade Dessorvida por Grama de Adsorvente no Equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{\text{máx}}$	Quantidade Máxima Adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade Adsorvida por Grama de Adsorvente no Instante t ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{td}$	Quantidade Dessorvida por Grama de Adsorvente no Instante t ( $\text{mg g}^{-1}$ )
pH	Potencial Hidrogeniônico
$\text{pH}_{\text{PCZ}}$	Potencial Hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero
R	Constante Universal dos Gases
rpm	Rotações por Minuto
T	Temperatura
t	Tempo

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	JUSTIFICATIVA .....	20
3	OBJETIVOS.....	22
3.1	Objetivo Geral.....	22
3.2	Objetivos Específicos .....	22
4	REFERENCIAL TEÓRICO .....	23
4.1	Esgotos sanitários .....	23
4.2	Formas de tratamento de esgotos sanitários .....	24
4.3	Resíduos da construção civil.....	25
4.4	Adsorção.....	27
4.4.1	Cinética de adsorção .....	28
4.4.1.1	Modelo de Lagergren – Pseudo-primeira ordem .....	29
4.4.1.2	Modelo de Ho-McKay – Pseudo-segunda ordem.....	30
4.4.2	Isotermas de adsorção .....	30
4.4.2.1	Isoterma de Freundlich .....	32
4.4.2.2	Isoterma de Langmuir .....	32
4.4.2.3	Isoterma de Sips .....	33
4.4.3	Termodinâmica de adsorção.....	34
4.4.4	Adsorção de fósforo em solução aquosa em material cerâmico.....	35
4.5	Dessorção .....	36
4.5.1	Cinética de dessorção .....	38
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
5.1	Preparo dos adsorventes .....	41
5.2	Caracterização dos adsorventes .....	42
5.2.1	Caracterização físico-química e textural .....	42
5.2.1.1	Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) .....	43
5.2.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) .....	43
5.2.1.3	Fluorescência de raio-X (FRX).....	44
5.2.1.4	Difratometria de raio-X (DRX) .....	44
5.2.1.5	Análise granulométrica .....	45
5.2.1.6	Análises térmicas .....	45
5.2.1.7	Picnometria de hélio.....	45
5.2.1.8	Porosimetria por intrusão de mercúrio .....	46
5.2.1.9	Análise pelo método de Blaine.....	46
5.2.1.10	Análise pelo método de Chapelle modificado .....	46
5.3	Curva analítica para o fósforo .....	47
5.4	Adsorção de fósforo .....	47
5.4.1	Cinética de adsorção .....	48
5.4.2	Isotermas de adsorção .....	48
5.4.3	Termodinâmica de adsorção.....	49
5.5	Dessorção de fósforo.....	50
5.5.1	Cinética de dessorção .....	50
5.5.2	Isotermas de dessorção .....	51
5.5.3	Termodinâmica de dessorção.....	51
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52

<b>6.1 Caracterização dos adsorventes .....</b>	<b>52</b>
<b>6.1.1 Ponto de carga zero (<math>pH_{PCZ}</math>) .....</b>	<b>52</b>
<b>6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) .....</b>	<b>53</b>
<b>6.1.3 Fluorescência de raios-X (FRX) .....</b>	<b>55</b>
<b>6.1.4 Difractometria de raios-X (DRX).....</b>	<b>57</b>
<b>6.1.5 Análise granulométrica.....</b>	<b>59</b>
<b>6.1.6 Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) .....</b>	<b>61</b>
<b>6.1.7 Picnometria de hélio .....</b>	<b>63</b>
<b>6.1.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio .....</b>	<b>63</b>
<b>6.1.9 Análise da área específica pelo método Blaine.....</b>	<b>65</b>
<b>6.1.10 Análise do teor de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado .....</b>	<b>66</b>
<b>6.2 Curva analítica do fósforo .....</b>	<b>67</b>
<b>6.3 Adsorção.....</b>	<b>69</b>
<b>6.3.1 Cinética de adsorção .....</b>	<b>71</b>
<b>6.3.2 Isotermas de adsorção .....</b>	<b>74</b>
<b>6.3.3 Termodinâmica de adsorção.....</b>	<b>78</b>
<b>6.4 Dessorção .....</b>	<b>87</b>
<b>6.4.1 Cinética de dessorção .....</b>	<b>90</b>
<b>6.4.2 Isotermas de dessorção .....</b>	<b>92</b>
<b>6.4.3 Termodinâmica de dessorção.....</b>	<b>95</b>
<b>7 CONCLUSÃO .....</b>	<b>104</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>107</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A expansão de áreas urbanas, aliada à implantação de indústrias tem aumentado e, conseqüentemente, a quantidade de esgoto gerado. Parte deste esgoto gerado tem sido disposto em rios, muitas vezes sem tratamento prévio que contribuiria na diminuição dos efeitos gerados no ambiente (SAEED; SUN, 2012).

Nestas águas residuárias são encontrados diversos tipos de poluentes, como orgânicos e inorgânicos, além de resíduos industriais, águas subterrâneas que podem ser contaminadas pela infiltração de água pluvial que carregue poluentes ou outros líquidos semelhantes (SINCERO; SINCERO, 2002).

O fósforo encontrado nessas águas residuárias provém principalmente de atividades agrícolas, devido o uso de fertilizantes, de escoamento urbano das águas pluviais provenientes das tempestades, além da excreta contida em esgotos sanitários de origem doméstica e efluentes industriais de atividades como pecuária e a avicultura. Outras fontes geradoras de fósforo podem ser restos de alimentos e de detergentes, além de material celular de microrganismos (SINCERO; SINCERO, 2002; CHEN et al., 2018).

Quando a quantidade de fósforo encontrada em corpos hídricos excede a concentração de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ , existe a possibilidade do surgimento de um sério problema ambiental conhecido como eutrofização. A eutrofização é definida como o processo que tem como principal característica o crescimento descontrolado de algas e plantas em ecossistemas aquáticos, que acaba gerando diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na água, causando a morte de organismos aquáticos (WANG et al., 2016; GE et al., 2017; PANAGIOTOU et al., 2018).

Devido a crescente poluição por fósforo nos corpos hídricos, vários métodos de tratamento físicos, químicos e biológicos vêm sendo estudados como alternativa à remoção de fósforo. Dentre estes métodos a adsorção tem se destacado devido à sua facilidade de operação, baixo custo, por possibilitar a reutilização do adsorvente e por ser considerada ecologicamente correta (GE et al., 2017; MITROGIANNIS et al., 2017; YUAN et al., 2018).

A adsorção pode ser definida como o processo que consiste na acumulação de uma espécie química (adsorvato) na interface sólido-líquido da

superfície de um material (adsorvente) através de forças eletrostáticas ou da formação de uma ligação química (LALLEY et al., 2016; FANG et al., 2017).

Katheresan et al. (2018) apresentam como desvantagem que dependendo do processo o material adsorvente pode ser caro, por exemplo, na remoção de corantes da água. Devido a isso cada vez mais são estudados materiais adsorventes alternativos que possuam a mesma eficiência de remoção e com menor custo.

Após o processo de adsorção, existe a possibilidade de regenerar o material adsorvente como grande diferencial, e separando-o do adsorvato que também pode ser empregado em outra atividade e reutilizar o adsorvente. Este processo de separação entre adsorvente e adsorvato é conhecido como dessorção. De acordo com Thomas e Crittenden (1998), a dessorção pode ocorrer através de uma mudança nas condições químicas do meio, como por exemplo, alteração do pH. Todavia, esse processo pode não ser interessante se forem verificadas perdas consideráveis do adsorvente no processo de dessorção, ou caso seja mais oneroso e difícil de recuperar o material, do que adquirir o adsorvente novo.

A busca por materiais adsorventes alternativos pode ser justificada pelo fato de diminuir os custos no processo de adsorção devido ao menor custo e maior disponibilidade destes materiais. Isto tem sido reportado na literatura como, por exemplo, por Mittal et al. (2007) utilizando pena de galinha, Köse e Kivanç (2011) utilizando casca de ovo e Dai et al. (2017) utilizando casca de siri como adsorventes alternativos. Além desses materiais, os resíduos da construção civil, como materiais cerâmicos tem recebido destaque devido a capacidade na remoção de diversos tipos de poluentes e sua grande disponibilidade, como em trabalhos reportados por Dominghini et al. (2014) e Silva et al. (2017) utilizados na adsorção de corantes e Wang et al. (2016) na adsorção de fósforo.

De acordo com dados do Ministério das Cidades e do Meio Ambiente de 2015 citados por Gava (2018), o setor da construção civil gera cerca de 50 a 70% do total de resíduos sólidos no Brasil e, com isso pode-se estimar que dessa quantidade, de 5 a 25% sejam de material cerâmico. A cerâmica vermelha em especial vem sendo utilizada como adsorvente, e recebe essa denominação por ser proveniente de argilas com ferro na sua composição. A principal característica que torna a argila um bom adsorvente é a sua elevada capacidade de troca catiônica

(CTC) que entre as lamelas pode adsorver diferentes cátions que podem por sua vez atrair diferentes espécies aniônicas (NEUMANN et al., 2000).

Essa CTC das argilas ocorre devido o fenômeno de troca iônica que é uma técnica em que pode-se separar íons dissolvidos em água, por meio da troca desses íons em uma matriz com outra espécie iônica em solução aquosa. Com isso ocorre uma mudança química na superfície do material em decorrência dessa reação de troca, podendo-se encontrar nessa superfície íons tanto orgânicos, quanto inorgânicos (BARBOSA et al., 2012; MA et al., 2019).

Desta forma, propõe-se determinar a possibilidade de remoção de fósforo em solução aquosa por meio da adsorção em resíduo de cerâmica vermelha (tijolo), passivo da construção civil, que permita recuperar o fósforo, avaliando a possibilidade de utilização desse processo como complemento no pós-tratamento de esgotos sanitários.

## 2 JUSTIFICATIVA

As principais fontes de contaminação das águas são os despejos de águas residuárias de origem doméstica e industrial e as mudanças ambientais e globais. Embora, a composição das águas residuárias varie de um local para outro é extremamente comum a presença de nutrientes como fósforo e nitrogênio, oriundos principalmente da atividade antropogênica (SINCERO; SINCERO, 2002; KUBE et al., 2018; SINGH et al., 2018).

Quando o fósforo é encontrado em excesso nos corpos hídricos, pode gerar um grave problema ambiental conhecido como eutrofização, caracterizada pela proliferação de algas nocivas que ocorrem nas águas superficiais, devido à alta disponibilidade de nutrientes no meio, ocasionando diminuição na concentração de oxigênio dissolvido, acarretando na morte de peixes. Por essa razão, há atualmente muito interesse em controlar o aporte de resíduos domésticos e industriais e de águas de escoamento superficial em corpos hídricos que podem conter este contaminante (METCALF; EDDY, 2003; ANTUNES et al., 2018; KONG et al., 2018).

Algumas das técnicas mais tradicionais de tratamento de fósforo como o tratamento de precipitação química e os processos biológicos de remoção apresentam certos inconvenientes. No caso da precipitação existe um alto custo associado, graças à necessidade de comprar, transportar e armazenar os precipitantes químicos, além da produção de lodo. Já os processos biológicos além de serem mais complexos de operar, são mais caros, consomem mais energia e precisam de mais espaço para ser implantados (LALLEY et al., 2016).

Em contrapartida, a adsorção tem se mostrado como uma excelente técnica alternativa à remoção de fósforo. Corroboram a seu favor o fato de ser uma técnica em que há uma simplicidade operacional e de manutenção, viabilidade econômica, baixa produção de lodo, alta eficiência de remoção, além de fornecer a possibilidade de recuperação do fósforo (NGUYEN et al., 2014; LALLEY et al., 2016; LIN et al., 2017).

O estudo de dessorção de fósforo é altamente relevante haja vista que uma parte da aplicação desse composto é na produção de fertilizantes e atualmente esse elemento é extraído de rochas fosfáticas, sendo, portanto uma fonte finita de

extração desse material. Estima-se que entre os próximos 50 a 100 anos essas fontes naturais estejam esgotadas (ANTUNES et al., 2018).

Conforme Pawar et al. (2018) os minerais argilosos são comumente utilizados para remoção de fósforo do meio aquoso. Esse interesse por materiais argilosos se deve ao fato de serem relativamente mais baratos e devido ao bom desempenho para este fim especificamente (KONG et al., 2018). Entretanto, existem poucos estudos que relatam a utilização de tijolos à base de argila como material adsorvente, mesmo esse material sendo uma argila que passou por uma transformação até a obtenção do produto final. Logo, procedimentos de preparação do adsorvente podem ser interessantes para se obter uma maior eficiência na adsorção.

O tijolo, uma das formas mais comuns de cerâmica vermelha, é um dos materiais mais antigos e mais utilizados na construção civil e tem como suas principais características a plasticidade da argila, o calor de queima desse material, além da alta porosidade. Outro ponto importante refere-se à estrutura química das argilas, pois a composição desse mineral é basicamente de alumínio e silício. Entre as lamelas, que são os espaços que separam as folhas tetraédricas de silício e as folhas octaédricas de alumínio, existe a possibilidade de que cátions fiquem ali adsorvidos, o que favorece o processo de adsorção nesse tipo de material. Além disto, a quantidade de resíduos gerada desse material, seu baixo custo e a falta de estudos sobre a utilização desse material como adsorvente para remoção de fósforo na literatura, faz com que o estudo deste passivo como material adsorvente seja importante (NEUMANN et al., 2000; CULTRONE et al., 2001; GU et al., 2013). Lima et al. (2018) e White et al. (2011) demonstraram que é viável a utilização desse material como adsorvente de fósforo em solução aquosa.

Pelas razões apresentadas, nesse trabalho será realizada investigação quanto a possibilidade de utilizar resíduos de cerâmica vermelha (tijolo) da construção civil como adsorvente de fósforo em solução aquosa.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Estudar a eficiência da remoção e recuperação de fósforo em meio aquoso por meio da adsorção/dessorção em resíduo de cerâmica vermelha da construção civil sem e com pré-ativação.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar diferentes materiais adsorventes sem e com pré-ativação química e termoquímica e entender como essa pré-ativação influencia no processo de adsorção;
- Determinar as características físico-químicas e texturais dos adsorventes por meio de análises de caracterização;
- Entender o funcionamento do processo de adsorção e dessorção por meio de ensaios de cinética comparando os modelos cinéticos de Lagergren e de Ho-McKay;
- Determinar as isotermas de adsorção e de dessorção com base nos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips;
- Determinar as propriedades termodinâmicas e de equilíbrio em três diferentes temperaturas, determinando os parâmetros termodinâmicos de variação de entalpia, variação de entropia e variação da energia de Gibbs tanto para o processo de adsorção quanto para o de dessorção;

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Esgotos sanitários

Devido o número de compostos químicos encontrados em águas residuárias ser praticamente ilimitado, é mais prudente separar esses compostos em diferentes classes. Com isso, é comum que essas classes sejam denominadas de acordo com o procedimento analítico usado para medi-los. Dessa forma, pode-se classificar em demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ ) que corresponde à fração biodegradável da matéria orgânica, demanda química de oxigênio (DQO) que mede a quantidade de oxigênio da matéria orgânica que pode ser oxidada por agente oxidante químico forte, nitrogênio total Kjeldahl (NTK) que mede o nitrogênio orgânico total e amônia e fósforo que pode aparecer nas formas inorgânica e orgânica (DAVIS, 2010).

Dentre esses compostos o fósforo pode ser encontrado em plantas e animais, estando presente em ossos, dentes, nervos e tecidos musculares, e no núcleo celular no DNA e RNA. O fósforo também é utilizado no metabolismo sendo ingerido através de alimentos como ovo, feijão, ervilha e leite, e, portanto descartado nos esgotos sanitários. Outra fonte importante de fósforo nas águas residuárias é proveniente dos detergentes (SINCERO; SINCERO, 2002).

Apesar do fósforo ser essencial para o crescimento de algas e plantas, quando encontrado em altas concentrações em ambientes aquáticos pode favorecer a eutrofização, considerado um sério problema ambiental. A eutrofização é caracterizada pelo crescimento descontrolado de algas, que acarreta principalmente na diminuição da concentração de oxigênio dissolvido nos corpos hídricos, afetando a qualidade da água e comprometendo a vida de organismos aquáticos. Pode-se considerar que corpos hídricos que possuam quantidade de fósforo maior do que  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  já resulta no processo de eutrofização (WANG et al., 2016; MITROGIANNIS et al., 2017; PANAGIOTOU et al., 2018).

A eutrofização pode ocorrer em corpos hídricos, como lagos, rios e reservatórios devido ao acúmulo de nutrientes como nitrogênio e fósforo. Em geral, o fósforo ocorre em três formas de fosfato: ortofosfato, polifosfato e fosfato orgânico.

Os três íons que compõem o chamado grupo dos ortofosfatos são os dihidrogeno fosfatos ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), hidrogeno fosfatos ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) e os fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) que são formados a partir do ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (SINCERO; SINCERO, 2002).

Os polifosfatos são formados através do aquecimento do ácido fosfórico, em que ocorre perda de uma molécula de água e formação da ligação P-O-P. Dentre os ácidos formados por esta reação de condensação do ácido fosfórico estão o ácido pirofosfórico ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), ácido tripolifosfórico ( $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) e ácido metafosfórico ( $(\text{HPO}_3)_n$ ). Os polifosfatos podem ser hidrolisados e convertidos a ortofosfatos. Os fosfatos orgânicos também são convertidos a ortofosfato pela hidrólise devido à degradação microbiana (SINCERO; SINCERO, 2002; GU et al., 2013).

## 4.2 Formas de tratamento de esgotos sanitários

As águas residuárias coletadas nos municípios devem ser devolvidas para águas receptoras, solo ou reutilizadas (METCALF; EDDY, 2003). Portanto, é necessário que se faça o tratamento dessas águas como forma de minimizar prejuízos aos corpos hídricos, impactando o mínimo possível no ecossistema aquático, e possibilitando reutilização eficaz dessa água tratada. De modo geral, o tratamento de águas residuárias domésticas (esgotos sanitários) pode ser dividido em quatro níveis: tratamento preliminar, primário, secundário e terciário.

O tratamento preliminar tem por finalidade remover sólidos grosseiros, e o tratamento primário visa remoção dos sólidos sedimentáveis e, conseqüentemente, parte da matéria orgânica, em ambas as etapas de tratamento predominam métodos físicos de remoção. No tratamento secundário o foco é a remoção de matéria orgânica e eventualmente de nutrientes (nitrogênio e fósforo), comumente removidos por processos biológicos. No tratamento terciário o objetivo é remover compostos específicos como nutrientes, metais, fármacos, patógenos e demais compostos recalcitrantes, além de servir como um tratamento complementar ao que não foi removido nas etapas prévias (VON SPERLING, 2014).

O tratamento a nível terciário busca remover as substâncias que permanecem no efluente pós-tratamento secundário. A escolha do método de



tratamento irá depender principalmente da destinação do efluente depois de tratado, da natureza do esgoto, da compatibilidade das várias operações e processos e da viabilidade ambiental e econômica de cada método (TOSETTO, 2005).

O tratamento físico-químico se engloba no tratamento a nível terciário de águas residuárias. Pode-se definir o tratamento físico-químico como sendo a junção entre tratamentos físico e químico de águas residuárias, caracterizado pela possibilidade do processo de tratamento aplicado resultar ou não em alterações químicas do efluente (SINCERO; SINCERO, 2002).

Esse tipo de tratamento quando aplicado para a remoção de nutrientes visa principalmente que os níveis de nitrogênio e fósforo para lançamento estejam em conformidade com a legislação e garantir que as águas recuperadas possam ser utilizadas de forma segura e legal (SALGOT; FOLCH, 2018).

Na remoção de fósforo de esgotos sanitários podem ser empregadas diferentes tecnologias, que podem ser classificadas como físicas (microfiltração, osmose reversa, eletrodialise ou separação magnética), biológicas (assimilação ou *wetlands* construídos) ou químicas (precipitação, cristalização, troca iônica ou adsorção) de tratamento (PANAGIOTOU et al., 2018).

Os sistemas físicos não são muito vantajosos para remover o fósforo, pois costumam ser onerosos ou até mesmo ineficientes. Os sistemas biológicos também podem não ser tão interessantes devido a serem mais complexos operacionalmente, necessitarem de área para que sejam implantados, além do consumo de energia. Os métodos químicos são mais indicados para remoção do fósforo, principalmente devido a sua boa eficiência, porém, métodos como a precipitação química podem trazer alguns inconvenientes como formação de lodo, necessidade de neutralizar o efluente, além do alto custo com agentes químicos precipitantes. A adsorção, em contrapartida, é um método menos oneroso, eficiente mesmo em concentrações baixas de fósforo e que permite recuperação do fósforo por meio da dessorção (NGUYEN et al., 2014).

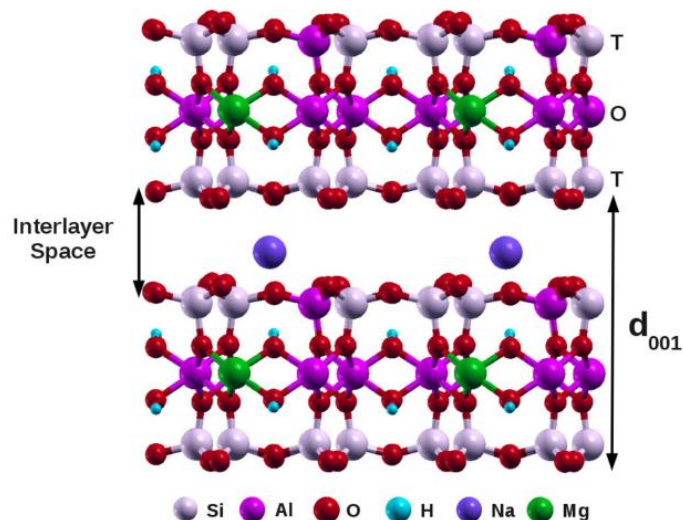
### **4.3 Resíduos da construção civil**

Estima-se que no Brasil a geração anual de resíduos da construção civil seja de 31 milhões de toneladas por ano (IPEA, 2012). Dentre esses resíduos, pode-se estipular que grande parte é material cerâmico. Materiais cerâmicos podem ser definidos como materiais inorgânicos e não metálicos que são expostos a altas temperaturas durante seu processo de produção ou uso. As cerâmicas vermelhas possuem essa coloração graças à abundância do elemento ferro presente em sua matéria-prima (PUREZA, 2004).

A geração de resíduos de materiais cerâmicos ocorre principalmente durante o processo produtivo industrial, sendo proveniente tanto de materiais cerâmicos para utilização de revestimento como pisos e azulejos, como de materiais para serem utilizados como alvenaria estrutural, caso dos blocos de cerâmica vermelha (DOMINGUINI et al., 2014).

Logo, existe a possibilidade de que esse tipo de material possa ser utilizado como adsorvente alternativo. Algumas das características do material que permitem essa afirmação, segundo Neumann et al. (2000), devem-se principalmente às características da matéria-prima da cerâmica vermelha, as argilas. Dentre as principais pode-se destacar a ótima capacidade de troca catiônica (CTC), devido às substituições isomórficas na argila que é a propriedade de troca de átomos de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nas folhas tetraédricas ou de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  nas folhas octaédricas, além de sua porosidade.

**Figura 1. Estrutura química das argilas, matéria-prima dos materiais cerâmicos.**



**Legenda:** T = folha tetraédrica; O = folha octaédrica;  $d_{001}$  = espaço interbasal.

**Fonte:** FONSECA et al. (2016).

A CTC ao trocar os cátions adsorvidos à argila pode modificar suas propriedades físicas, contudo sua fase cristalina permanece inalterada. Estas substâncias que podem ser trocadas podem ser tanto substâncias inorgânicas, quanto orgânicas (HINOJOSA, 2014).

#### **4.4 Adsorção**

A adsorção pode ser definida como o processo de acumulação de uma espécie química na interface sólido-líquido ou sólido-gás da superfície de um material. A substância que será retida é o adsorbato ou adsorbato e o material subjacente é o adsorvente. O processo contrário à adsorção ou sorção, em que ao invés das moléculas de uma substância ficarem retidas elas são liberadas do adsorvente, denomina-se dessorção (ATKINS; PAULA, 2013; FANG et al., 2017).

A interação entre o adsorvente e o adsorbato pode ser classificada basicamente de duas maneiras, de acordo com a natureza das forças envolvidas, através de interação física ou interação química. Se a interação entre adsorbato e adsorvente ocorrem apenas pelas forças de Van de Waals é chamada de adsorção física ou fisiossorção. Conseqüentemente, nessa interação as moléculas estão fracamente ligadas à superfície do adsorvente, onde os calores de adsorção são baixos e podem ser comparados ao calor de vaporização do adsorbato. Por outro lado, com o aumento na temperatura ocorre um decréscimo acentuado na quantidade de substância que é adsorvida (CASTELLAN, 1983).

A adsorção química ou quimiossorção tem como principal característica a ocorrência de uma reação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Diferentemente da fisiossorção, ela é altamente específica e não ocorre em todas as superfícies sólidas, mas somente naquelas onde existem sítios desocupados (CASTELLAN, 1983; NASCIMENTO et al., 2014).

No Quadro 1 estão apresentadas as principais diferenças entre a fisiossorção e a quimiossorção.

**Quadro 1. Comparação das características principais dos processos de fisiossorção e quimiossorção.**

Parâmetro	Fisiossorção	Quimiossorção
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Especificidade	Não específico	Altamente específica
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora exista a possibilidade polarização do adsorvato	Através da transferência de elétrons ocorre a formação da ligação química entre adsorvato e adsorvente
Calor de adsorção	< 10 kcal mol <sup>-1</sup>	> 20 kcal mol <sup>-1</sup>
Faixa de temperatura	Significante a temperaturas relativamente baixas	Possível sobre uma ampla faixa de temperatura
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada	Monocamada

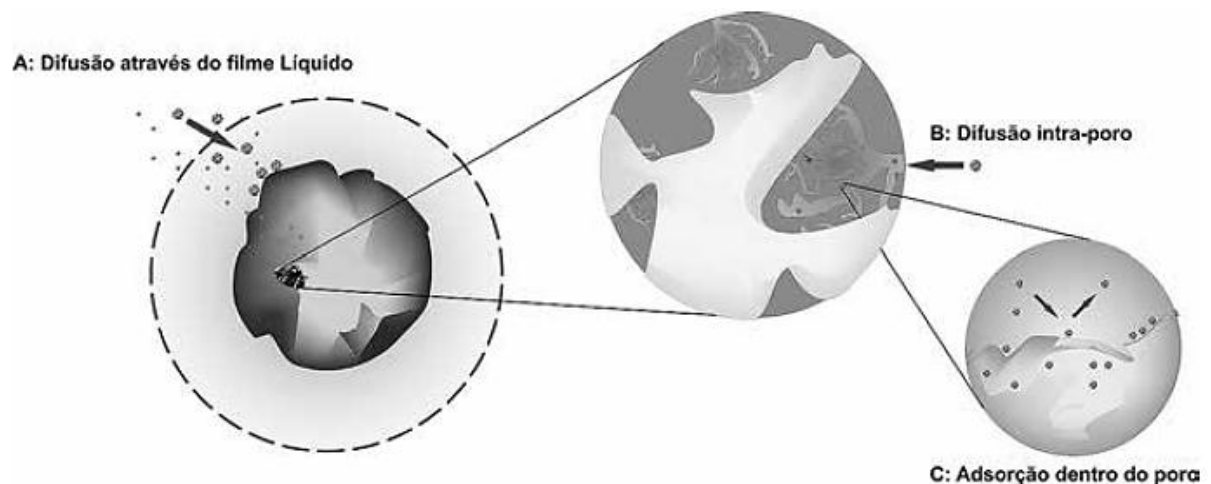
Fonte: Adaptado de HOLANDA (2010).

Alguns dos fatores que podem influenciar o processo de adsorção, dizem respeito às características do adsorvato e do adsorvente, como a área superficial do adsorvente, a temperatura, o pH e a concentração do adsorvato, por exemplo (NASCIMENTO et al., 2014).

#### 4.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é retratada como sendo a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a migração da substância em questão para a porção interna das partículas do adsorvente. Essa transferência pode ocorrer pelos fenômenos de transferência de massa externa, difusão no poro ou por difusão na superfície (NASCIMENTO et al., 2014). Esses processos são apresentados na Figura 2.

Figura 2. Etapas do processo cinético de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et al. (2014).

Dentre os modelos cinéticos mais utilizados e que melhor descrevem os processos de adsorção estão os modelos de Lagergren, conhecido também como pseudo-primeira ordem e o de Ho-McKay, também chamado de pseudo-segunda ordem.

#### 4.4.1.1 Modelo de Lagergren – Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser escrito de acordo com a Equação 1.

$$q_t = q_{eq} \times (1 - e)^{-k_1 t} \quad (1)$$

Em que  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ),  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente em um tempo  $t$  qualquer ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $t$  representa o tempo (h).

#### 4.4.1.2 Modelo de Ho-McKay – Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser descrito conforme a Equação 2 (HO; MCKAY, 1999).

$$q_t = \frac{\left(q_{eq}\right)^2 \times k_2 t}{1 + \left(q_{eq}\right)^2 \times k_2 t} \quad (2)$$

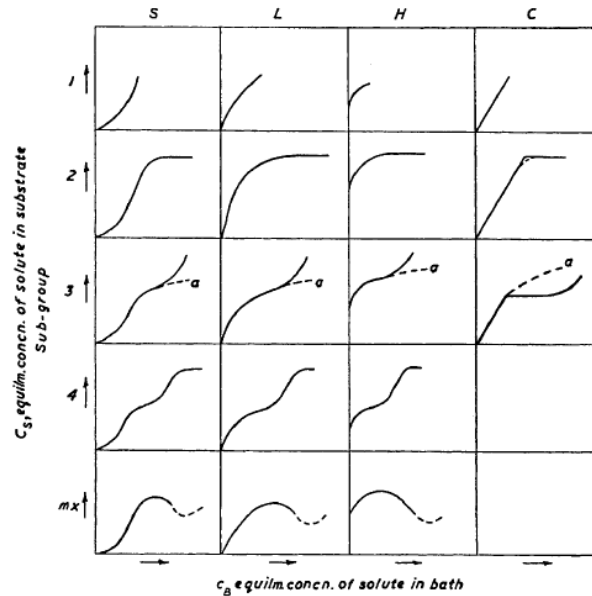
Em que  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $h^{-1}$ ),  $q_t$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente em um tempo  $t$  ( $mg\ g^{-1}$ ),  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ ) e  $t$  representa o tempo (h).

#### 4.4.2 Isotermas de adsorção

Durante a análise de um processo de adsorção, é de suma importância conhecer os dados a respeito do equilíbrio de adsorção, haja vista que esse é um requisito essencial para a obtenção de informações relevantes do processo analisado. Uma isoterma de adsorção é uma representação gráfica, em que uma curva descreve o fenômeno que rege a retenção ou liberação de uma substância de um material sólido em meio aquoso, sob condições de temperatura e pH constantes (NASCIMENTO et al., 2014; SINGH et al., 2018).

No ano de 1960, Giles e seus colaboradores publicaram um estudo (Giles et al., 1960) onde classificavam os tipos de isotermas possíveis de serem encontradas em quatro grandes grupos: isotermas do tipo “S”, tipo “L”, tipo “H” e tipo “C”, conforme apresentados na Figura 3.

Figura 3. Sistema de classificação de isotermas proposto por Giles et al.



Fonte: GILES et al. (1960).

As isotermas do tipo “S” são encontradas quando basicamente três condições são satisfeitas com relação à molécula do soluto: ela deve ser monofuncional, deve possuir propriedade de atração intermolecular fazendo com que o empacotamento da adsorção ocorra de forma vertical, deve possuir forte competitividade com as moléculas do solvente para que possa adsorver nos sítios do adsorvente. As isotermas do tipo “L” demonstram que conforme os sítios do adsorvente são preenchidos é cada vez mais difícil que outra molécula do adsorvato consiga encontrar um sítio desocupado para se alocar, ocorrendo, portanto a adsorção em uma única camada (GILES et al., 1960).

As isotermas do tipo “H” são um caso especial do tipo “L”, a afinidade do adsorvato é tão alta que em soluções diluídas a substância é completamente adsorvida ou não é possível mensurar a quantidade do adsorvato em solução. Por fim, as isotermas do tipo “C” são favorecidas em materiais que sejam altamente porosos com moléculas e regiões de diferente cristalinidade, nesse caso não é possível estimar uma quantidade máxima adsorvida, pois devido o caráter ser linear, a quantidade adsorvida depende da concentração do adsorvato (GILES et al., 1960). Dentre os modelos de isotermas de adsorção os principais, que são mais conhecidos e mais estudados são os modelos de Freundlich e o de Langmuir.

#### 4.4.2.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações a serem propostas onde se relacionava a quantidade de material adsorvido à concentração de material em solução, sendo um modelo com características empíricas. Esse modelo pode ser aplicado para sistemas em condições não ideais, de adsorção em multicamada e para adsorventes que possuam superfície heterogênea (CASTELLAN, 1983; NASCIMENTO et al., 2014).

Esse modelo de isoterma não descreve muito bem como é o comportamento da adsorção sob altas concentrações do adsorvato. Além disso, o modelo de Freundlich ao assumir a existência de uma estrutura em multicamadas prevê uma distribuição exponencial da ocorrência de vários sítios desocupados com energias diferentes (CASTELLAN, 1983; SHINZATO et al., 2009).

Na Equação 3 é apresentada a equação da isoterma de Freundlich.

$$q_{eq} = K_F \cdot (C_{eq})^{1/n} \quad (3)$$

Dessa equação tem-se que  $q_{eq}$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $1/n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície, sendo que para um situação de adsorção favorável o valor de  $n$  deve estar entre 1 e 10 (NASCIMENTO et al., 2014).

#### 4.4.2.2 Isoterma de Langmuir

No ano de 1918, Langmuir postulou um modelo experimental que possibilitou explicar suas constatações empíricas em relação às isotermas de adsorção (HOLANDA, 2010).

A equação modelo de Langmuir é sem dúvidas uma das mais usadas quando se deseja representar os processos de adsorção. Esse modelo pressupõe



as seguintes características do sistema: há um número de sítios definidos e esses sítios têm energia equivalente, as moléculas da substância adsorvida não interagem umas com as outras, cada sítio abriga apenas uma molécula adsorvida, a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada e é possível estimar uma aproximação da quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida (SHINZATO et al., 2009; NASCIMENTO et al., 2014).

Na Equação 4 é apresentado o modelo da isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot C_{eq} \cdot K_L}{1 + \left( K_L \cdot C_{eq} \right)} \quad (4)$$

Em que  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_{m\acute{a}x}$  corresponde à capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de energia de adsorção de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

#### 4.4.2.3 Isotherma de Sips

No ano de 1948, Robert Sips através de observações a respeito da energia de adsorção da superfície dos adsorventes formulou um novo modelo de distribuição estatística similar a uma gaussiana (HOLANDA, 2010). O seu modelo proposto era uma espécie de combinação entre os modelos de Freundlich e Langmuir e, portanto, aplicado para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção. Ao mesmo tempo em que eliminava as limitações e os problemas dos outros modelos de isotermas de adsorção, em que, em baixas concentrações o adsorvato se comporta de acordo com o modelo de Freundlich e em altas concentrações se comporta conforme o modelo de Langmuir (DLUGOSZ e BANACH, 2018).

Na Equação 5 é representado o modelo da isoterma de adsorção de Sips.

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot (C_{eq} \cdot K_S)^n}{1 + (C_{eq} \cdot K_S)^n} \quad (5)$$

Em que  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_{m\acute{a}x}$  corresponde à capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_S$  é a constante da capacidade de adsorção de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $n$  é a representação do grau de heterogeneidade, com valor entre 0 e 1. Se  $n = 1$  o sistema é classificado como homogêneo seguindo o modelo de monocamadas proposto por Langmuir, já se  $n$  for menor do que 1 é classificado como heterogêneo seguindo o modelo de multicamadas proposto por Freundlich (SHINZATO et al., 2009).

#### 4.4.3 Termodinâmica de adsorção

Durante o processo de adsorção, com a utilização da equação de Van't Hoff (Equação 6), é possível calcular parâmetros como a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) (SINGH et al., 2018).

$$\frac{d(\ln K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (6)$$

Em que  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio e pode ser calculada pela razão entre a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) e a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $C_{eq}$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $\Delta H$  é a variação de entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $R$  é a constante dos gases ( $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

A variação da energia de Gibbs mede a diferença de energia entre o estado inicial e o estado final de equilíbrio do sistema (Equação 7), além de essa energia estar relacionada diretamente com a constante de equilíbrio (Equação 8) (LIMOUSIN, 2007; SINGH et al., 2018).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_{eq}) \quad (8)$$

Em que na Equação 7, tem-se  $\Delta G^0$  como a variação da energia de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H^0$  é a variação da entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $\Delta S^0$  é a variação da entropia ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ). Na Equação 8,  $\Delta G^0$  e  $T$  possuem o mesmo significado da Equação 7,  $R$  representa a constante dos gases ( $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ), e  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio.

No Quadro 2 é apresentado o que ocorre com os parâmetros termodinâmicos em relação com a espontaneidade ou não das reações químicas.

**Quadro 2. Dados termodinâmicos de adsorção em relação à espontaneidade de reações químicas.**

Reações espontâneas	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$
Reações não-espontâneas	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 > 0$

Fonte: Singh et al. (2018).

#### 4.4.4 Adsorção de fósforo em solução aquosa em material cerâmico

Estudos recentes têm demonstrado que existe a possibilidade de remover o fósforo pela adsorção, conforme demonstrado no Quadro 3, no qual são apresentados as avaliações cinéticas e os possíveis modelos de isoterma, segundo os diferentes tipos de adsorvente utilizados.

**Quadro 3. Estudos sobre adsorção de fósforo em diferentes materiais adsorventes à base de argila.**

Autores	Adsorvato	Adsorvente	$C_o$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	E (%)	Cinética	Isoterma
Chen et al. (2018)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Argila (bentonita)	10	6,94	6,6	Pseudo-segunda ordem	Langmuir

Kong et al. (2018)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Argila (paligorsquita)	1000	13,94	1,4	Pseudo-segunda ordem	Freundlich e Langmuir
Fang et al. (2017)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Minerais argilosos	-	0,480	-	-	Sips
Lalley et al. (2016)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Argila	140	37,74	26,9	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
Wang et al. (2016)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	Cerâmica vermelha carregada com Fe	200	18,48	9,0	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
Gu et al. (2013)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Tijolo poroso incorporado com resíduos minerais	100	3,77	3,7	Pseudo-primeira ordem	Langmuir
Hamdi; Srasra (2012)	Fosfato	Argila	500	38,46	7,0	Pseudo-segunda ordem	Freundlich

**Legenda:**  $C_o$  = Concentração inicial de adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q_e$  = Quantidade máxima adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $E$  = Eficiência de remoção (%);  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  = Fosfato monobásico de potássio;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  = Fosfato monobásico de sódio;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  = Fosfato monobásico de sódio hidratado.

**Fonte:** A autoria própria (2019).

De acordo com as informações apresentadas no Quadro 3 nota-se que não há um consenso sobre o melhor modelo cinético e/ou de isotermas no ajuste de dados experimentais. Verifica-se que na maioria dos estudos relatados há uma tendência de que o processo de adsorção esteja de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir.

#### 4.5 Dessorção

Em algumas aplicações o descarte do adsorvente após o processo de adsorção é conveniente se o material for de baixo custo ou caso a sua regeneração

seja muito difícil ou onerosa. Entretanto, essa atitude pode ser vista como desperdício em situações em que seja possível promover a dessorção do adsorvato e recuperar o adsorvente, assim como, recuperar o adsorvato em alguns casos (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A dessorção é de um modo geral também chamada como reuso ou regeneração, por ser conhecida como o processo contrário à adsorção ou sorção (KYZAS et al., 2014).

Segundo Thomas e Crittenden (1998), para que ocorra o processo de dessorção é necessário que se aplique um ou uma combinação de métodos que incluem aumentar a temperatura, mudar condições químicas como pH, reduzir a concentração, reduzir a pressão parcial, realizar a purga com um fluido que seja inerte ou deslocar a espécie química adsorvida por outra que seja mais fortemente adsorvente.

Dentre as vantagens de realizar a dessorção pode-se citar a possibilidade de recuperar o adsorvato que pode ser alguma substância com valor agregado proveniente de um processo de purificação ou algum composto que seja matéria-prima em alguma linha de produção, a diminuição de geração de resíduos e a economia de não precisar comprar ou preparar continuamente o adsorvente (AMORIM, 2000). Contudo, pode haver desvantagens como destruição do material adsorvente e alto custo desse processo (HOPPEN, 2017).

Conforme Kyzas et al. (2014) existem poucos trabalhos em que o processo de adsorção é estudado por completo desde a sorção até a dessorção e os ciclos de utilização do adsorvente.

Alguns trabalhos disponíveis na literatura que tratam sobre a dessorção de fósforo são apresentados no Quadro 4.

**Quadro 4. Estudos sobre dessorção de fósforo.**

<b>Autores</b>	<b>Adsorvato</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Concentração da solução regenerante</b>	<b>Porcentagem dessorvida</b>
Ajmal et al. (2018)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Argila	$\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$	88,3 – 95,1 %

Kong et al. (2018)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Argila (paligorsquita)	$\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	-
Lalley et al. (2016)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Argila	$\text{NaOH } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$	67,0 %
Lalley et al. (2016)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Argila	$\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	79,0 %
Gu et al. (2013)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Tijolo poroso incorporado com resíduos minerais	Água deionizada	13,9 %
Moharami; Jalali (2013)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Argila (bentonita)	$\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$	41,9%

**Legenda:**  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  = Fosfato monobásico de potássio;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  = Fosfato monobásico de sódio hidratado;  $\text{NaOH}$  = Hidróxido de sódio;  $\text{CaCl}_2$  = Cloreto de cálcio.

**Fonte:** Autoria própria (2019).

De acordo com o Quadro 4 observa-se que diferentes tipos de materiais argilosos vêm sendo estudados na dessorção de fósforo com utilização de diferentes soluções regenerantes alcalinas, salinas, além da água deionizada, porém outras soluções podem ser utilizadas como, por exemplo, soluções orgânicas. Dentre essas soluções regenerantes percebe-se que as soluções alcalinas principalmente de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), tem recuperado de modo mais eficiente o adsorvente por meio do processo de dessorção.

#### 4.5.1 Cinética de dessorção

De acordo com Tseng et al. (2009) a equação de pseudo-primeira ordem já integrada para dessorção pode ser escrita, conforme demonstrado na Equação 9.

$$q_{td} = q_{eqd} + (q_{0d} - q_{eqd}) \cdot e^{-k_{1d}t} \quad (9)$$

Em que  $q_{td}$  é a quantidade de adsorvato que foi desorvida em um tempo  $t$  qualquer ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{eqd}$  é a quantidade de adsorvato que foi desorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{0d}$  é quantidade inicial de adsorvato no processo de desorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_{1d}$  é a constante da taxa de desorção do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ).

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que o processo de adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem e a equação integrada para o processo de desorção é apresentada na equação 10.

$$q_{td} = q_{eqd} + \frac{q_{eqd} - q_{0d}}{k_{2d}t(q_{eqd} - q_{0d})^{-1}} \quad (10)$$

Em que  $q_{td}$ ,  $q_{eqd}$  e  $q_{0d}$  possuem o mesmo significado e as mesmas unidades do modelo de pseudo-primeira ordem e  $k_{2d}$  representa a constante da taxa de desorção do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) (TSENG et al., 2009).

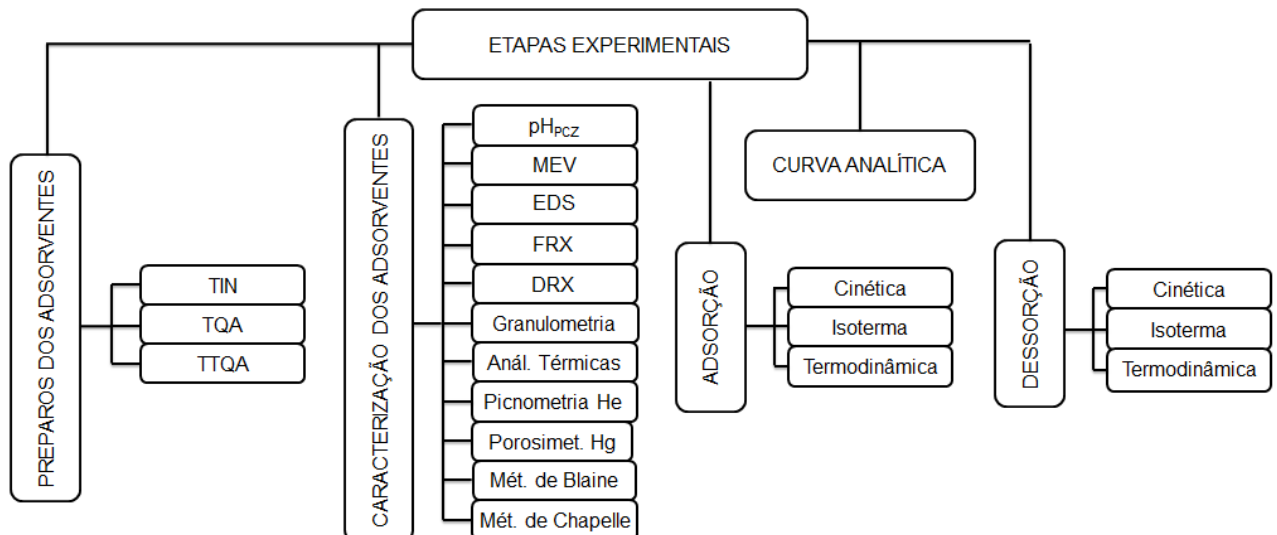
## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de conclusão de curso foi conduzido de acordo com as etapas de preparo dos materiais adsorventes, análises de caracterização físico-química e textural ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raio-X, difratometria de raio-X, análise granulométrica, análise termogravimétrica, análise de fluorescência de raio-X, picnometria de hélio, porosimetria por intrusão de mercúrio, área específica pelo método de Blaine e teor de fixação de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle).

Além das análises de caracterização, foram realizados ensaios de cinética, de isothermas de equilíbrio e termodinâmica dos processos de adsorção e de dessorção, a fim de possibilitar a obtenção dos dados experimentais a serem ajustados conforme os modelos matemáticos respectivos.

As etapas experimentais desenvolvidas neste trabalho são apresentadas na Figura 4.

Figura 4. Fluxograma geral das etapas experimentais desenvolvidas.



Fonte: Autoria própria (2019).

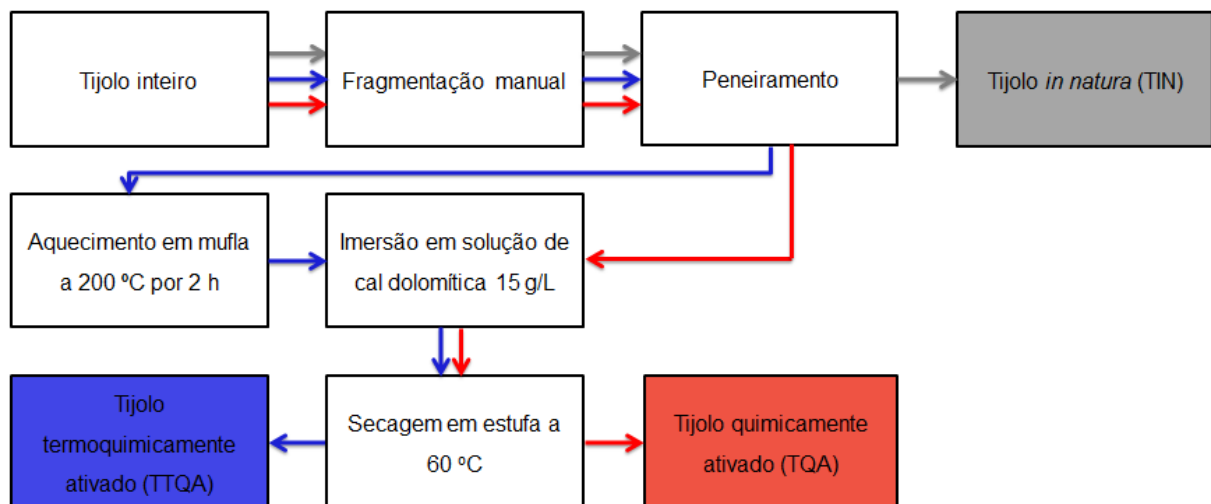


## 5.1 Preparo dos adsorventes

Neste trabalho foi utilizado como adsorvente o tijolo que foi cedido pelo Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da UTFPR Curitiba. Foram utilizados três tipos de materiais: tijolo *in natura* (TIN) que não possui pré-ativação, tijolo ativado quimicamente (TQA) e tijolo ativado termoquimicamente (TTQA), ambos com pré-ativação.

Na Figura 5 é apresentado o fluxograma das etapas de preparação de todos os adsorventes.

**Figura 5. Fluxograma das etapas de preparação dos adsorventes.**



Fonte: Autoria própria (2019).

Os materiais foram inicialmente quebrados em pequenos pedaços. O tijolo *in natura* foi apenas peneirado para separar o pó dos fragmentos e utilizado dessa forma para os ensaios de adsorção. O tijolo quimicamente ativado depois de peneirado e imerso em uma solução de cal dolomítica  $15 \text{ g L}^{-1}$  durante 24 horas, foi posteriormente submetido a secagem em estufa a  $60 \text{ °C}$  durante mais 24 horas. O tijolo termoquimicamente ativado foi tratado termicamente através de calcinação em mufla a  $200 \text{ °C}$  durante 2 horas, e em seguida submetido à pré-ativação química

como citado anteriormente. Os materiais obtidos após o processo de preparação são apresentados na Figura 6.

**Figura 6. Materiais adsorventes no final da preparação.**



(a)

(b)

(c)

**Legenda: (a) TIN, (b) TQA e (c) TTQA.**

**Fonte: Autoria própria (2019).**

## **5.2 Caracterização dos adsorventes**

Os adsorventes foram caracterizados físico-química e texturalmente por meio das análises de  $pH_{PCZ}$ , microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS), fluorescência de raio-X (FRX), difratometria de raio-X (DRX), granulometria, termogravimetria, picnometria de hélio, porosimetria por intrusão de mercúrio, análise de área específica pelo método de Blaine e análise do teor de hidróxido de cálcio fixado pelo método de Chapelle modificado.

### **5.2.1 Caracterização físico-química e textural**

### 5.2.1.1 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Os ensaios para determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foram realizados a partir de adaptação das metodologias propostas por Park e Regabulto (1995) e por Fiol e Villaescusa (2009) em que os autores definem o ponto de carga zero como sendo o pH em que a superfície de um material possui carga igual a zero.

Foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para ajustar o pH da solução de cloreto de sódio (NaCl)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  previamente preparada. Os valores de pH obtidos foram de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Após os ajustes do pH colocou-se 1,00 g de material adsorvente em cada frasco nos 25 mL de solução de NaCl, que foram colocados na mesa de agitação orbital SOLAB modelo SL222, com rotação de 150 rpm e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Após este período, as amostras foram filtradas e novamente foi verificado o pH utilizando um pHmetro Even, modelo PHS-3E previamente calibrado.

Com os valores obtidos pode-se construir um gráfico do pH final em função do pH inicial e a média entre os pontos obtidos deve apontar para um mesmo valor que é conhecido como o ponto de carga zero (PCZ) (HINOJOSA, 2014).

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

Para a análise do MEV e EDS utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/MAI 15. Previamente à análise as amostras de tijolo foram secas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h em estufa, de forma que qualquer partícula de água não interfira na imagem a ser registrada. As amostras sofreram uma metalização prévia com ouro no metalizador Quorum, modelo Q150RES para que possa ser feita a imagem do material, uma vez que o tijolo não é um material condutor. As imagens foram obtidas com as aproximações de 1.000, 5.000 e 10.000 vezes, para facilitar a identificação de regiões porosas no material. O objetivo dessa análise foi verificar a

morfologia da superfície do material para entender como ela pode interferir no processo de adsorção.

Para a análise do EDS foram utilizadas as mesmas imagens obtidas pelo MEV, e para essa análise deve-se levar em consideração a fotomicrografia na aproximação de 1.000 vezes para que se tenha melhor abrangência e uniformidade dos elementos detectados, além da utilização de mais três pontos aleatórios dessa imagem. Com isso, é possível detectar qualitativamente os elementos químicos presentes no adsorventes.

#### **5.2.1.3 Fluorescência de raio-X (FRX)**

A análise de fluorescência de raio-X foi feita em fluorímetro Shimadzu, modelo EDX-720/800HS, com tubos de Ródio de 500 kV e 100  $\mu$ A. As amostras foram analisadas sob condição de vácuo e nessa análise não se utilizam padrões pois a composição do material é obtida com base no método de parâmetros fundamentais (varredura química) (MACIOSKI, 2017). Dessa forma é possível determinar quantitativamente os materiais que compõem os adsorventes.

#### **5.2.1.4 Difratometria de raio-X (DRX)**

A difratometria de raio-X foi realizada em um difratômetro de raios-X Shimadzu Co., modelo XRD-7000 em condições operacionais idênticas à utilizada por Macioski (2017), com o equipamento operando a 40,0 kV, com ângulo  $\theta$  de 5 a 75°, passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°  $\text{min}^{-1}$ . O objetivo dessa análise foi determinar quais as fases cristalinas estão presentes nos materiais adsorventes.

### **5.2.1.5 Análise granulométrica**

Realizou-se a análise granulométrica de acordo com a NBR NM 248 ABNT (2003), em que o objetivo é determinar os tamanhos médios dos agregados do material. Nesse ensaio utilizou-se peneiras com malhas nas aberturas de 0,075, 0,150, 0,300, 0,600, 1,180, 2,360, 4,750, 6,300 e 9,500 mm. A agitação foi feita por um peneirador eletromagnético, sendo medidas as massas dos agregados que permanecessem em cada malha. Assim, foi possível construir a curva granulométrica de cada material.

### **5.2.1.6 Análises térmicas**

A análise termogravimétrica foi feita com o intuito de verificar a taxa com que o material analisado perde massa conforme a temperatura de aquecimento aumenta. Os parâmetros para realização do ensaio foram feitos utilizando uma balança eletrônica da BP ENGENHARIA modelo RB-3000-20 com sensibilidade de 0,01 g e com um forno tubular com núcleo de alumina e o sistema de aquecimento, sendo realizado por resistência metálica solidária a concreto refratário com isolamento em fibra cerâmica podendo atingir até 1.200 °C.

O gás inerte de purga utilizado nesse tipo de análise é nitrogênio (N<sub>2</sub>) a uma vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> e rampa de aquecimento de 25 a 1.100 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Os cadinhos utilizados são feitos de níquel e a massa de amostra necessária variou de 5 a 10 g.

### **5.2.1.7 Picnometria de hélio**

A picnometria foi realizada em um multipicnômetro da marca QUANTACHROME, modelo MVP-D160-E, com gás hélio a ser utilizado com grau analítico a 20 psi. A temperatura do laboratório onde realizou-se a análise opera sob

condições de temperatura ambiente e o diâmetro máximo da célula utilizada é de 50 mm. Essa análise permite determinar o volume médio da amostra sólida a ser analisada, já que o hélio penetra nos poros do material, podendo, dessa forma, determinar seu volume.

#### **5.2.1.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio**

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada em um porosímetro da marca QUANTACHROME modelo Poremaster 33. O gás utilizado nesse equipamento é o ar sintético a 60 psi e o diâmetro e altura da célula utilizada foram de 10 mm e 20 mm, respectivamente. Esse ensaio teve como propósito determinar o tamanho médio dos poros do tijolo.

#### **5.2.1.9 Análise pelo método de Blaine**

A análise de área específica pelo método de Blaine foi feita de acordo com a NBR NM 76 (1985) onde detecta-se a finura do grão através da permeação de um gás inerte pela amostra. O procedimento foi realizado em duplicata conforme especificado pela norma e, os cálculos da superfície específica foram obtidos pelo próprio equipamento utilizado.

#### **5.2.1.10 Análise pelo método de Chapelle modificado**

O ensaio de Chapelle foi conduzido conforme procedimentos descritos na NBR 15895/10 ABNT (2010), na qual é indicada a medida do teor de hidróxido de cálcio a ser fixado em um material com quantificação pelo método titulométrico. Inicialmente, foi misturado o material cerâmico a ser analisado, já pulverizado e seco, com óxido de cálcio (CaO), proveniente da calcinação de carbonato de cálcio

(CaCO<sub>3</sub>) na proporção mássica de 1:2, respectivamente. Em seguida, o material acondicionado em erlenmeyers vedados, foi submetido ao banho-maria com agitação na temperatura de 90 °C durante 16 h.

Após este período a amostra foi então retirada, e a solução resultante foi filtrada e titulada com ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizada. O procedimento foi realizado em duplicata e o teor de hidróxido de cálcio foi determinado conforme a Equação 11.

$$I_{Ca(OH)_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot Fc}{m_2} \cdot 1,32 \quad (11)$$

Em que,  $I_{Ca(OH)_2}$  é o índice de atividade pozolânica Chapelle (mgCa(OH)<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>material),  $m_2$  é a massa de amostra cerâmica (g),  $V_2$  é o volume de HCl utilizado no ensaio com material cerâmico (mL),  $V_3$  é o volume de HCl utilizado no ensaio em branco (mL),  $Fc$  é o fator de correção do HCl na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 1,32 corresponde ao valor da relação molecular Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO.

### 5.3 Curva analítica para o fósforo

A curva analítica para o fósforo foi determinada conforme metodologias do Standard Methods (4500-P I) de APHA (2012) e Pompêo; Moschini-Carlos (2003) em que os pontos da curva foram feitos em triplicata nas concentrações de 1,23, 2,46, 4,92, 7,40, 9,84, 12,3, 14,76 e 17,22 mgPO<sub>4</sub> L<sup>-1</sup>.

### 5.4 Adsorção de fósforo

Os experimentos para que se conheça o comportamento do processo de adsorção foram divididos em experimentos de cinética de adsorção, isotermas de adsorção e termodinâmica de adsorção.

#### 5.4.1 Cinética de adsorção

Para o estudo cinético de adsorção, os ensaios foram realizados conforme metodologia adaptada de White et al. (2011). Inicialmente preparou-se uma solução estoque de fosfato monobásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de  $250 \text{ mg L}^{-1}$  em cloreto de potássio (KCl) na concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Amostras de cerâmica vermelha foram colocadas em tubos Falcon, utilizando massa de  $3,00 (0,05) \text{ g}$  do adsorvente, sendo preparadas seis réplicas para cada ponto de coleta, sendo esses pontos de 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 e 96 horas, totalizando 78 amostras. Em cada tubo já contendo o material cerâmico, acrescentou-se  $45 \text{ mL}$  da solução estoque previamente preparada e os tubos foram inseridos em incubadora de agitação orbital shaker SOLAB modelo SL-222 a  $150 \text{ rpm}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Após as coletas, a análise quantitativa do fósforo em solução foi determinada conforme proposto por APHA (2012) e Tedesco et al. (1995). Primeiramente, filtrou-se as amostras e em seguida colocou-se o filtrado em tubos HACH e acrescentados de reagente misto (mistura de ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico) na proporção de  $10 \text{ mL}$  de amostra filtrada para  $1 \text{ mL}$  de reagente misto. O reagente misto promove a formação de um complexo azul de molibdênio que é proporcional à quantidade de fósforo presente na amostra e que foi lido no espectrofotômetro UV-Vis HACH modelo DR 5000 com comprimento de onda fixo em  $882 \text{ nm}$ .

Após obtenção dos resultados experimentais os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de Lagergren e de Ho-McKay.

#### 5.4.2 Isotermas de adsorção

Para os ensaios de isotermas de adsorção preparou-se uma solução estoque da mesma forma descrita nos ensaios de cinética de adsorção, utilizando fosfato monobásico de potássio em cloreto de potássio. A partir dessa solução estoque preparou-se outras soluções através de diluições nas concentrações de 5, 10, 25, 50, 100, 150, 175 e  $250 \text{ mg L}^{-1}$ . Para cada concentração utilizou-se seis



réplicas para o ensaio, sendo acrescentados 45 mL dessas soluções em tubos Falcon com massa de 3,00 (0,05) g de tijolo previamente pesada, totalizando 48 amostras para cada adsorvente.

As condições de temperatura e agitação foram as mesmas do ensaio cinético, assim como a determinação quantitativa. O tempo de duração do ensaio foi o mesmo obtido como sendo o de equilíbrio pelo ensaio cinético. Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos de isothermas de adsorção de Freundlich, Langmuir e Sips.

### 5.4.3 Termodinâmica de adsorção

Os ensaios termodinâmicos de adsorção foram conduzidos de modo similar aos ensaios de isothermas de adsorção. As temperaturas do ensaio foram de 25 °C, 35 °C e 45 °C sendo a variação de 10 em 10 °C utilizadas também por Wang et al. (2016) na adsorção de fósforo em cerâmica vermelha (em que os autores estabeleceram 20, 30 e 40 °C), para que possibilitasse calcular a variação da entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ), a variação da entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) e a variação da energia de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ).

A massa de adsorvente, as concentrações das soluções de fosfato e a velocidade de agitação foram os mesmos do ensaio de isothermas (item 5.4.2). A solução e o adsorvente ficaram em contato até que se atingisse o tempo em que é verificado o equilíbrio, conforme determinado no ensaio cinético. Filtraram-se as amostras, adicionou-se o reagente misto e foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis HACH DR 5000, em comprimento de onda igual a 882 nm.

Com os dados obtidos foi possível construir um gráfico da quantidade de adsorvato por unidade de massa no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) pela concentração de adsorvato em solução no equilíbrio ( $C_{eq}$ ). Os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  foram calculados de acordo com as Equações 6, 7 e 8, respectivamente.

## 5.5 Dessorção de fósforo

Previamente aos ensaios de cinética de dessorção, foram realizados testes com diferentes soluções regenerantes, com o objetivo de descobrir qual tem o maior potencial de recuperar o fósforo.

Para esses testes as soluções propostas para o estudo foram de hidróxido de sódio (NaOH), conforme estudo realizado por Lalley et al. (2016), porém nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>, soluções salinas de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) 0,25 mol L<sup>-1</sup> de acordo com Moharami e Jalali (2013), cloreto de potássio (KCl) 0,5 mol L<sup>-1</sup> como utilizado por White et al. (2011), cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) 0,5 mol L<sup>-1</sup>, solução alcoólica de metanol (CH<sub>3</sub>OH) 50% (v/v) e água destilada segundo reportado por Gu et al. (2013).

Esses testes foram realizados da mesma forma que os ensaios descritos para as isotermas de adsorção com mesmo tempo de ensaio, massa de adsorvente, número de réplicas e método de quantificação. Após a determinação das melhores condições de ensaio para cada adsorvente realizaram-se ensaios cinéticos, de isotermas e termodinâmicos de dessorção utilizando os mesmos parâmetros dos ensaios de adsorção.

### 5.5.1 Cinética de dessorção

Para o ensaio cinético, a metodologia empregada foi semelhante à do ensaio de cinética de adsorção (descrita no item 5.4.1). O adsorvente na massa de 3,00 (0,05) g permaneceu em contato com a solução de fosfato na mesma temperatura e mesmas condições de agitação até que se atingisse o tempo de equilíbrio determinado no ensaio de adsorção, sendo seis réplicas para cada tempo de coleta.

Após filtradas as amostras e lida a concentração de fósforo em espectrofotômetro UV-Vis, acrescentou-se aos tubos Falcon 45 mL da solução regenerante que obteve o melhor resultado nos ensaios testes de dessorção e as

amostras foram coletadas nos mesmos tempos de 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 e 96 horas do ensaio de cinética de adsorção.

### **5.5.2 Isotermas de dessorção**

O ensaio de isotermas de dessorção foi realizado de forma semelhante ao procedimento descrito no item 5.4.2, onde logo após o término do ensaio de isotermas de adsorção iniciou-se o ensaio de isotermas de dessorção.

Adicionou-se aos tubos Falcon 45 mL da solução regenerante melhor avaliada, que foi submetida à agitação constante a 150 rpm ininterruptamente à 25 °C até que se atingisse o mesmo tempo de equilíbrio obtido pelo ensaio cinético de dessorção. Em seguida, filtrou-se a solução e ao sobrenadante adicionou-se o reagente misto para a leitura em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 882 nm.

### **5.5.3 Termodinâmica de dessorção**

O ensaio de termodinâmica de dessorção foi realizado após o ensaio de isotermas de dessorção, nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C e assim, foi possível obter os parâmetros  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ .

Os ensaios foram feitos com seis réplicas para cada concentração que foi utilizada da solução de fosfato, que foram idênticas à realizada no ensaio de isotermas, sendo de 5, 10, 25, 50, 100, 150, 175 e 250 mg L<sup>-1</sup>. O método de quantificação e o tratamento dos dados obtidos foram similares ao realizado nos ensaios termodinâmicos do processo de adsorção.

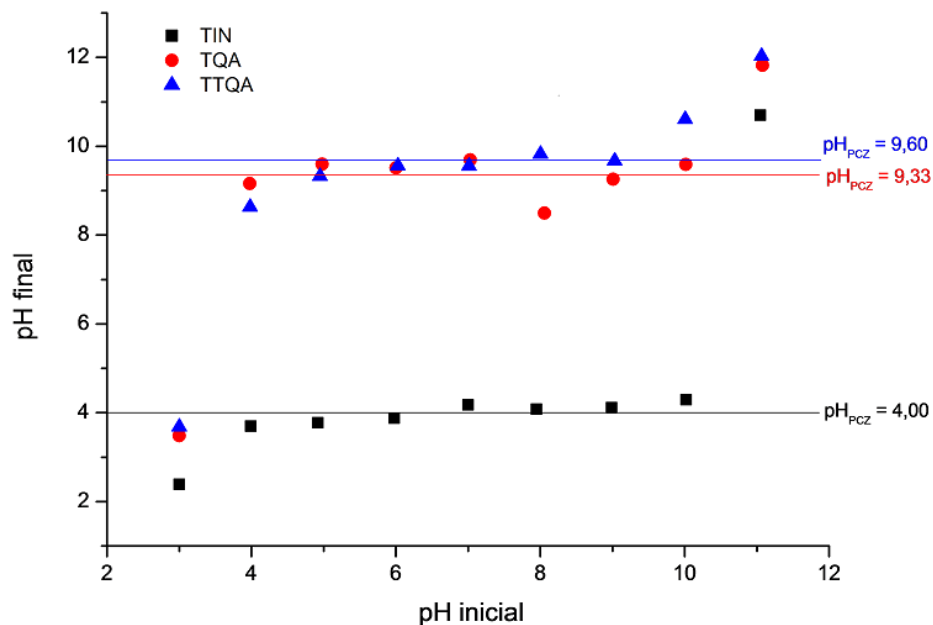
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização dos adsorventes

#### 6.1.1 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

O valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  permite conhecer qual a carga predominante na superfície de um material em um função do pH do meio, em que, caso  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  há predomínio de cargas positivas e se  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$  há predomínio de cargas negativas na superfície do material (FARIA, 2015). Os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para cada adsorvente foram determinados em duplicata e são apresentados na Figura 7.

Figura 7. Resultados do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para os materiais cerâmicos adsorventes.



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com a Figura 7 verifica-se que os valores de ponto de carga zero para os materiais TIN, TQA e TTQA foram 4,00, 9,33 e 9,60, respectivamente.

Os valores foram obtidos pela média aritmética dos valores de pH final da região de equilíbrio, em que notou-se que a curva tende à linearidade de forma que o pH final tem pequena variação em função do pH inicial. A diferença entre os valores obtidos no material *in natura* e os materiais com pré-ativação ocorreu principalmente devido ao tratamento químico que esses materiais receberam. A cal quando misturada com a água tem por resultado a formação de hidróxido de cálcio, que contribuiria para essa elevação do valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  verificado no ensaio.

Segundo Mitrogiannis et al. (2017) quando há mudança dos grupos funcionais presentes na superfície do material *in natura* em decorrência de tratamento químico há alteração no valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do mesmo.

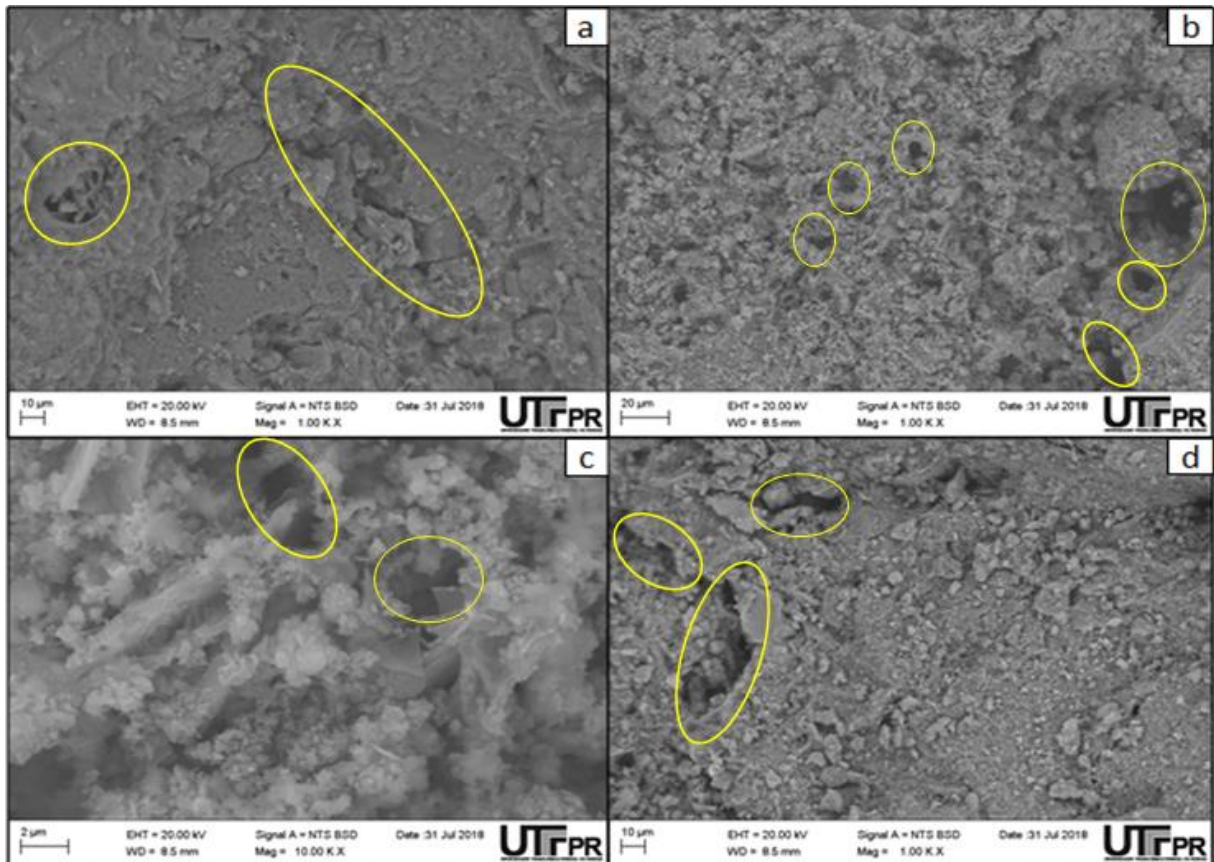
Miranda (2014) obteve valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 4,00 para argila caulinita, valor idêntico ao deste estudo para a cerâmica de argila *in natura*. Wang et al. (2016) determinaram  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 6,00 para material cerâmico à base de dolomita e montmorilonita carregado com Fe.

Para clinoptiolita tratada com hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  obtido foi de 9,98, o que segundo Mitrogiannis et al. (2017) quando comparado ao mesmo material *in natura* ( $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,14$ ) tem aumento devido à formação de carbonatos ou hidroxilas na superfície do material. Além disso, esse valor ratifica os dados determinados neste estudo em materiais com tratamento com cal em contraponto à sua versão *in natura*.

### **6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)**

Pelas fotomicrografias obtidas na microscopia eletrônica de varredura da Figura 8 foi possível verificar que os materiais possuem uma superfície não regular caracterizada por diferentes dimensões de cavidades e fissuras.

**Figura 8. Fotomicrografias da microscopia eletrônica de varredura dos materiais adsorventes antes do experimento.**



**Legenda: a) Tijolo *in natura* (1000x); b) Tijolo ativado quimicamente (1000x); c) Tijolo ativado quimicamente (10000x); d) Tijolo ativado termoquimicamente (1000x).**

**Fonte: Autoria própria (2019).**

Arabyarmohammadi et al. (2013) analisaram a superfície de materiais residuais a base de argila para adsorção de zinco de soluções aquosas pela técnica da microscopia e notaram que a superfície possuía quantidade considerável de poros com diferentes formas e tamanhos que poderiam justificar o favorecimento da adsorção nesse tipo de material.

Nos materiais com pré-ativação verificou-se formação de cristais provenientes do cálcio utilizado na etapa de ativação que aparentemente aumentou a quantidade de regiões porosas (NAVRÁTILOVÁ; ROVNANÍKOVÁ, 2016).

Na Tabela 1 são apresentados os resultados referentes à análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

**Tabela 1. Resultados obtidos pela análise de EDS dos adsorventes.**

<b>Amostra</b>	<b>C (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>Mg (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Outros elementos (%)</b>
TIN	10,02	53,46	12,50	15,61	-	-	7,50	0,92
TQA	9,39	54,83	6,40	8,04	6,91	7,66	6,21	0,56
TTQA	12,80	62,08	4,16	4,37	8,95	7,47	-	0,17

**Legenda: C = carbono; O = oxigênio; Al = alumínio; Si = silício; Ca = cálcio; Mg = magnésio; Fe = ferro.**

**Fonte: Autoria própria (2019).**

É possível verificar na Tabela 1 que os principais constituintes do material cerâmico são oxigênio, alumínio e silício, uma vez que esses elementos são frequentemente encontrados nos solos e, conseqüentemente, nas argilas, matéria-prima na fabricação de material cerâmico. Nota-se também que apenas os adsorventes que passaram pela etapa de pré-ativação apresentaram cálcio e magnésio em sua composição, que fazem parte da composição da cal dolomítica utilizada no pré-tratamento.

Eliche-Quesada et al. (2017) detectaram presença de alumínio, silício e oxigênio em uma mistura de argilas (vermelha, amarela e preta) para produção de bloco cerâmico, com regiões da amostra mais ricas em sílica e outras mais ricas em aluminossilicatos pela análise de EDS.

Bomeni et al. (2018) identificaram a presença de carbono, oxigênio e silício em argila classificada como multicolorida em regiões aluviais, utilizadas na construção civil. Liu et al. (2018) também encontraram majoritariamente a presença de oxigênio, silício, alumínio em material cerâmico.

### **6.1.3 Fluorescência de raios-X (FRX)**

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentadas as quantidades dos compostos presentes nas amostras dos materiais adsorventes antes e após o processo de

adsorção e as quantidades de cada elemento presente nessas amostras, respectivamente, determinadas pelo ensaio de fluorescência de raios-X.

**Tabela 2. Resultado dos compostos obtidos pela análise de FRX dos materiais adsorventes.**

Composto	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
	TIN	TIN	TQA	TQA	TTQA	TTQA
SiO <sub>2</sub>	56,38%	56,56%	57,14%	57,44%	55,18%	56,54%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,47%	38,29%	35,41%	34,13%	37,71%	36,19%
SO <sub>3</sub>	3,69%	3,29%	3,64%	3,79%	3,33%	3,45%
K <sub>2</sub> O	0,76%	1,07%	1,38%	1,91%	1,35%	1,62%
TiO <sub>2</sub>	0,43%	0,53%	0,46%	0,50%	0,44%	0,38%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26%	0,26%	0,43%	0,43%	0,38%	0,25%
CaO	*	*	1,52%	1,75%	1,59%	1,57%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	*	*	0,03%	0,05%	*	*

Legenda: SiO<sub>2</sub> = dióxido de silício; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = óxido de alumínio; SO<sub>3</sub> = trióxido de enxofre; K<sub>2</sub>O = óxido de potássio; TiO<sub>2</sub> = dióxido de titânio; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = óxido de ferro (III); CaO = óxido de cálcio; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = pentóxido de vanádio; (\*) = valor não obtido.

Fonte: Autoria própria (2019).

**Tabela 3. Resultado dos elementos obtidos pela análise de FRX dos materiais adsorventes.**

Composto	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
	TIN	TIN	TQA	TQA	TTQA	TTQA
O	61,32%	61,26%	60,37%	60,09%	60,79%	60,50%
Si	26,36%	26,44%	26,71%	26,85%	25,80%	26,43%
Al	10,18%	10,13%	9,37%	9,03%	9,98%	9,58%
S	1,48%	1,32%	1,46%	1,52%	1,34%	1,38%
K	0,31%	0,44%	0,57%	0,79%	0,56%	0,67%
Ti	0,26%	0,32%	0,27%	0,30%	0,27%	0,23%
Fe	0,09%	0,09%	0,15%	0,15%	0,13%	0,09%
Ca	*	*	1,09%	1,25%	1,14%	1,12%
V	*	*	0,01%	0,01%	*	*

Legenda: O = oxigênio; Si = silício; Al = alumínio; S = enxofre; K = potássio; Ti = titânio; Fe = ferro; Ca = cálcio; V = vanádio; (\*) valor não obtido.

Fonte: Autoria própria (2019).



De acordo com os resultados obtidos na análise de FRX verificou-se que os compostos majoritariamente detectados nas amostras foram os óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), representando cerca de 90% da composição do material. Nos materiais com pré-ativação foi detectada presença de óxido de cálcio, proveniente da etapa de pré-ativação, em que foi utilizada a cal dolomítica. Com relação à análise elementar, os principais compostos encontrados foram oxigênio, silício e alumínio com média de 60,72%, 26,43% e 9,71%, respectivamente

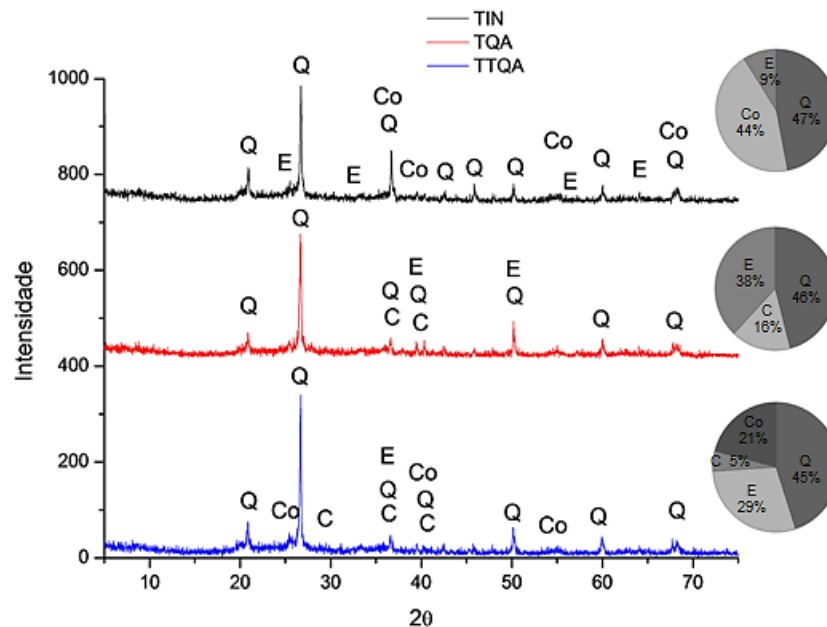
De modo geral, foi possível observar que não houve diferença significativa nas quantidades de cada composto presente nos adsorvente, quando comparados antes e depois do processo de adsorção. Esse fato pode ser indicativo de que a adsorção não alterou a estrutura química do adsorvente, ocorrendo, desse modo, o processo de fisiossoção.

Arabyarmohammadi et al. (2013) também verificaram 60% de óxido de silício como componente majoritário em tijolo de argila, e em menores quantidades óxidos de cálcio, alumínio e ferro. Eliche-Quesada et al. (2017) também detectaram óxido de silício (54,4%), óxido de alumínio (12,4%) e óxido de cálcio (8,8%) como compostos majoritários em uma mistura de argilas. Fort et al. (2018) identificaram a presença principalmente de óxidos de silício, alumínio e cálcio em pó de tijolo residual nas porcentagens de 58,8%, 19,6% e 6,9%, respectivamente.

#### **6.1.4 Difractometria de raios-X (DRX)**

Na Figura 9 são apresentados os difratogramas dos três materiais adsorventes utilizados no estudo, previamente à etapa de adsorção.

Figura 9. Difratogramas dos materiais adsorventes.



Legenda: Q - quartzo ( $\text{SiO}_2$ ; COD 2016 nº 00-033-1161), C - calcita ( $\text{CaCO}_3$ ; COD 2016 nº 00-005-0586), Co - corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; COD 2016 nº 00-010-0173) e E - escolaita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; COD 2016 nº 00-038-1479).

Fonte: A autoria própria (2019).

Na Figura 9 é possível verificar as fases cristalinas quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e escolaita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na cerâmica *in natura*. Nos adsorventes com pré-ativação química e termoquímica, além da presença das fases citadas anteriormente, foi detectada também a presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) proveniente da cal dolomítica utilizada no processo de ativação. O material com pré-ativação química, diferentemente dos outros materiais, não apresentou corundum em sua composição. Na Tabela 4 estão descritas as porcentagens de cada mineral detectado pela análise de DRX.

Tabela 4. Valores quantitativos obtidos pela análise de DRX.

Fase cristalina	TIN	TQA	TTQA
Quartzo	47%	46%	45%
Calcita	-	16%	5%
Corundum	44%	-	21%
Escolaita	9%	38%	29%

Fonte: A autoria própria (2019).

Segundo Lima et al. (2007) o quartzo é um dos minerais mais encontrados nas frações areia e silte dos solos, justificando sua presença nas amostras de cerâmica vermelha.

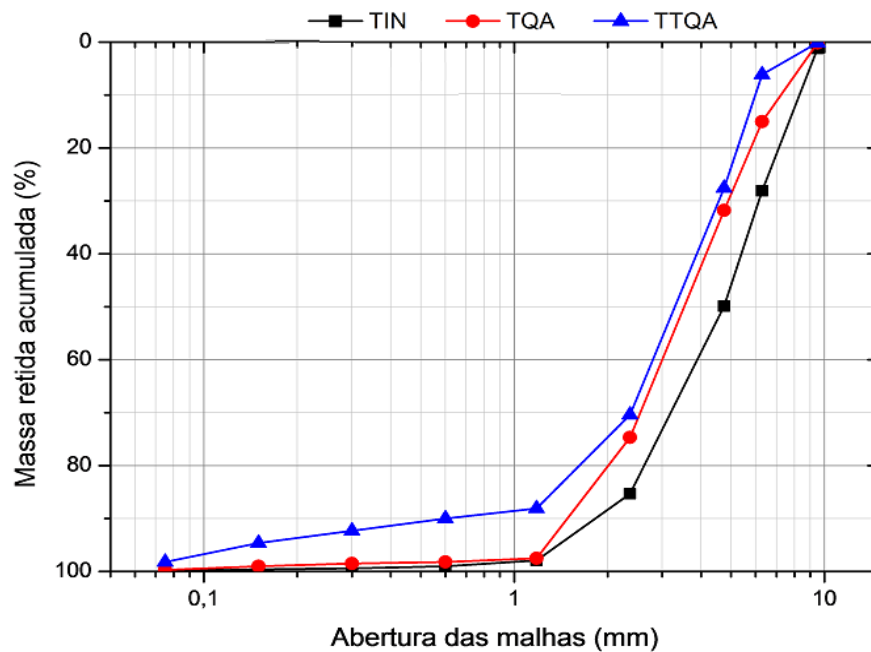
Eliche-Quesada et al. (2017) determinaram três fases cristalinas presentes em uma mistura de argilas (vermelha, amarela e preta) para produção de bloco cerâmico incorporado com cinzas de madeira e de casca de arroz. A primeira fase encontrada foi de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e a segunda fase foi de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), as mesmas verificadas neste estudo, evidenciando a presença desses minerais em materiais à base de argila. A terceira fase foi de minerais aluminossilicatos, majoritariamente minerais que possuem a ligação ferro-magnésio (Fe-Mg) e a ligação potássio-magnésio (K-Mg).

Fort et al. (2018) realizaram a análise de DRX em pó de tijolo álcali ativado em proporções pré-determinadas de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), em que a principal fase cristalina verificada também foi o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), o que corrobora com os resultados deste estudo, além da moscovita e da albita.

#### **6.1.5 Análise granulométrica**

As curvas granulométricas obtidas pela realização do ensaio são demonstradas na Figura 10.

Figura 10. Curvas granulométricas dos materiais cerâmicos.



Fonte: Autoria própria (2019).

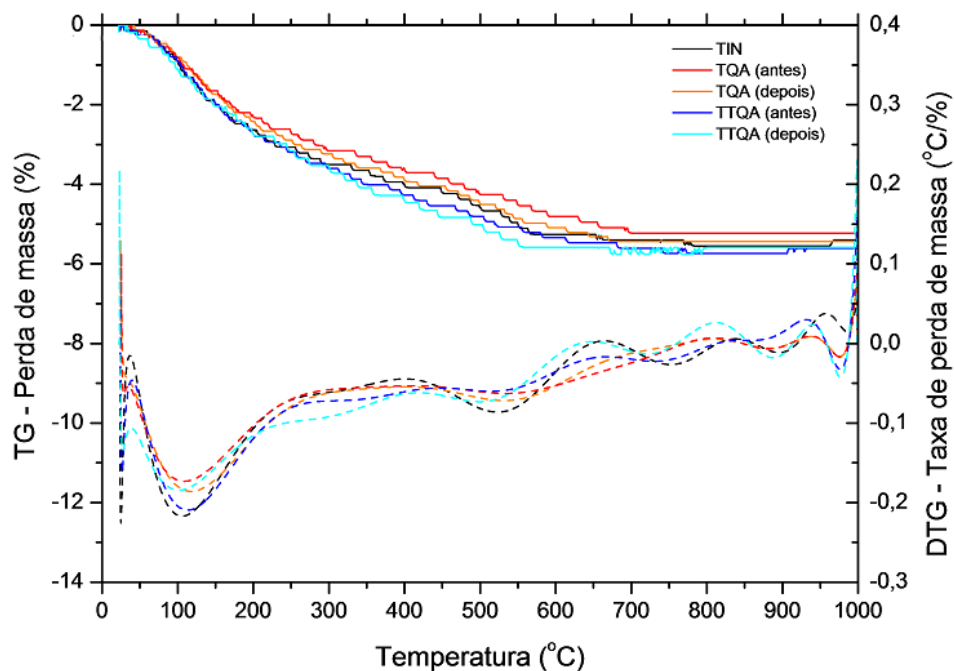
A partir das curvas granulométricas dos materiais cerâmicos apresentadas na Figura 10, foi possível calcular o Coeficiente de Uniformidade (Cu) por meio da razão entre o diâmetro que 60% (D60) e 10% (D10) do material passa no peneiramento. Desse modo, os valores de coeficiente de uniformidade obtidos para TIN, TQA e TTQA foram 2,98, 2,80 e 6,45. Valores menores que 5 indicam uniformidade dos grãos analisados, indicando que os tamanhos dos adsorventes *in natura* e com ativação química eram uniformes. Valores do coeficiente de uniformidade entre 5 e 15 indicam uniformidade mediana, que pode ser atribuído ao adsorvente com ativação termoquímica.

Pelo valor da quantidade retida acumulada, que diz respeito à quantidade de massa que se acumula conforme o material passa pelas malhas, pode-se afirmar também que a maior parte dos grãos dos materiais utilizados nesse trabalho se encontrava com diâmetro variável de 1,18 mm a 4,75 mm, atingindo valores percentuais acumulados de 97,9%, 97,5% e 88,1%, para os materiais TIN, TQA e TTQA, respectivamente, na malha de 1,18 mm.

### 6.1.6 Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD)

Na Figura 11 é apresentado o termograma para os materiais cerâmicos adsorventes antes e após o processo de adsorção.

Figura 11. Termograma da análise termogravimétrica (ATG ) dos materiais adsorventes.



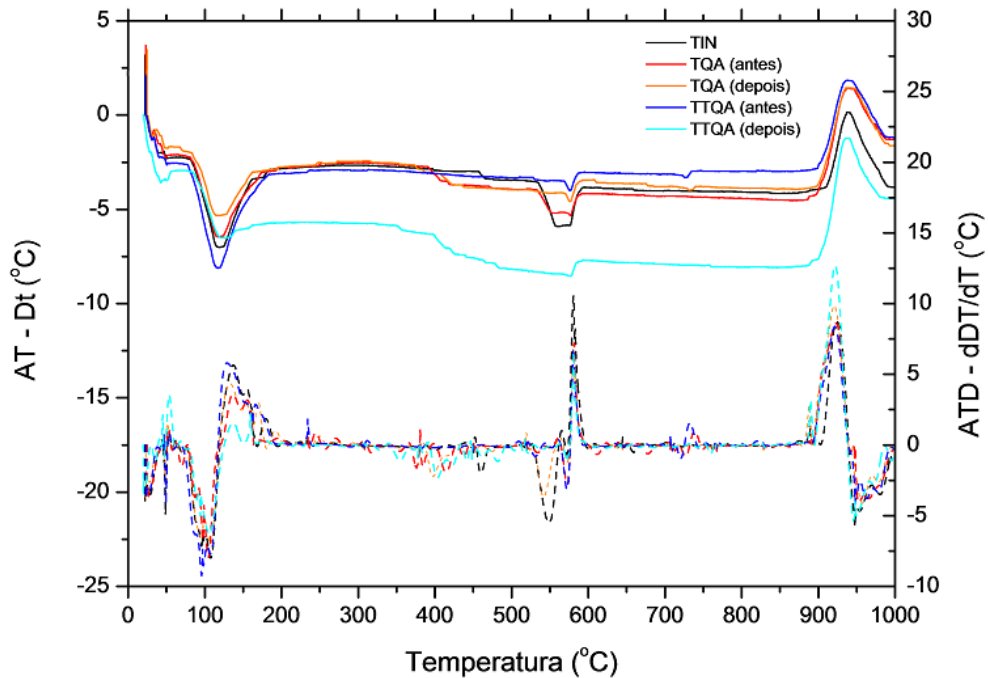
Legenda: (—) TG; (---) DTG.

Fonte: Autoria própria (2019).

Pelo termograma nota-se que o perfil das curvas foi similar para todos os materiais, não apresentando discrepância entre si nos adsorventes pré-ativados. Além disso, a perda de massa foi pequena, não ultrapassando 6% até o final do ensaio de TG. Sutcu (2015) relatou perda de massa em torno de 7% durante a análise térmica de tijolo à base de argila, valor próximo ao obtido neste estudo. Já Eliche-Quesada et al. (2017) reportaram perda de massa de 11,2% durante a análise termogravimétrica de argila pura, e atribuíram principalmente à perda de matéria orgânica, eliminação de água superficial e decomposição de carbonatos.

Na Figura 12 é apresentado o termograma referente à análise térmica diferencial.

**Figura 12. Termograma da análise térmica diferencial (ATD) dos adsorventes.**



**Legenda:** (—) AT; (---) ATD.

**Fonte:** Autoria própria (2019).

Nas curvas de AT é possível verificar um pico endotérmico próximo da temperatura de 100 °C para todos os materiais, indicando que nessa etapa há perda de água da porção superficial dos mesmos. Próximo da temperatura de 400 °C verificou-se presença de um leve pico endotérmico que pode apontar decomposição do material orgânico presente nas amostras. Outro pico endotérmico foi formado próximo da temperatura de 600 °C que pode estar relacionado à decomposição de carbonatos. Próximo da temperatura de 900 °C verificou-se a presença de um pico exotérmico, que ocorre provavelmente devido à cristalização de algumas fases sob altas temperaturas, conforme indicado por Eliche-Quesada et al. (2017).

### 6.1.7 Picnometria de hélio

Os resultados obtidos com a análise de picnometria de hélio são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5. Resultados obtidos através do ensaio de picnometria de hélio.**

Amostra	$V_{\text{mínimo}} (\text{cm}^3)$	$V_{\text{máximo}} (\text{cm}^3)$	$V_{\text{médio}} (\text{cm}^3)$	$\rho_{\text{média}} (\text{g cm}^{-3})$
TIN	4,4943	4,5217	4,5109	2,719
TQA	4,7351	4,7630	4,7542	2,702
TTQA	4,8225	5,0000	4,8682	2,691

**Legenda:**  $V_{\text{mínimo}}$  = volume mínimo;  $V_{\text{máximo}}$  = volume máximo;  $V_{\text{médio}}$  = volume médio;  $\rho_{\text{média}}$  = densidade média.

**Fonte:** Autoria própria (2019).

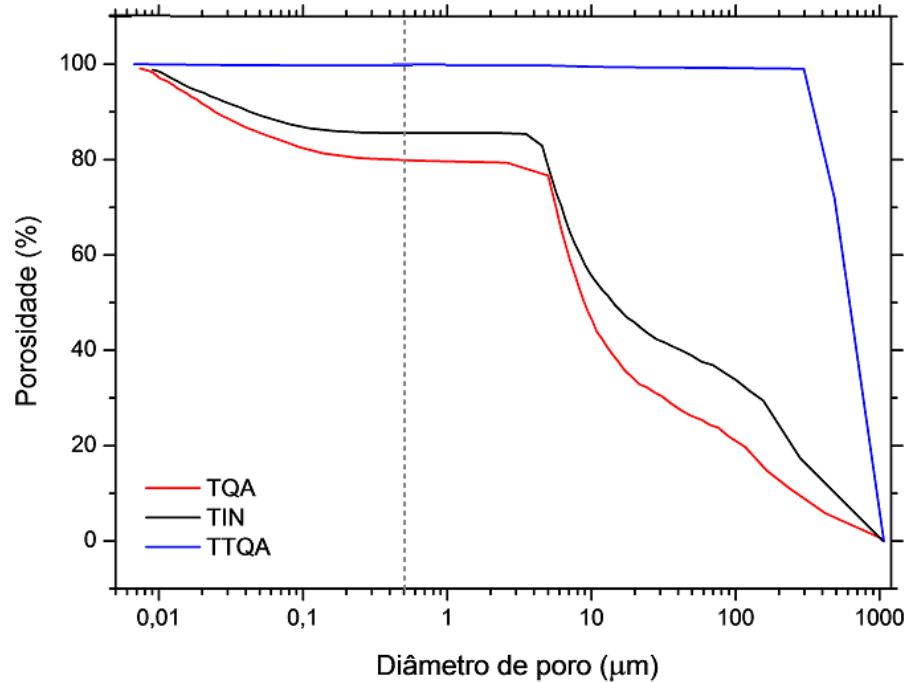
Como pode ser observado na Tabela 5, o tijolo com pré-ativação termoquímica obteve maior volume médio, provavelmente devido à etapa térmica de ativação, onde o aquecimento a altas temperaturas dos fragmentos do tijolo possibilita abertura dos poros do material, que conseqüentemente aumentaria seu volume. O tijolo químico embora não receba esse tratamento com temperaturas tão altas, também pode ter recebido condições para dilatação dos poros durante a etapa de secagem do tratamento químico, mesmo que brandamente.

Com relação à densidade média dos materiais verificou-se maior densidade do TIN com  $2,719 \text{ g cm}^{-3}$ . Rathore e Mondal (2017) reportaram tijolo de argila com densidade variando de  $1,64$  a  $2,30 \text{ g cm}^{-3}$ .

### 6.1.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Na Figura 13 são apresentados os resultados obtidos pelos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio nos materiais adsorventes.

Figura 13. Gráfico da porosidade em função do diâmetro de poros.



Fonte: Autoria própria (2019).

Pelas curvas nota-se que conforme os tamanhos dos poros diminuem a porosidade aumenta. Com isso é possível afirmar que os materiais cerâmicos são porosos, devido à porosidade total obtida ser próxima de 100%.

A linha vertical pontilhada representa a região de 50 nm em que materiais com valores de diâmetro de poro superior a desse valor são considerados macroporosos e valores abaixo são classificados como microporosos segundo Mehta e Monteiro (1994) citados por Macioski (2017). Logo, de acordo com essa classificação foi detectada presença de macroporos com predominância de microporos e não se define o conceito de mesoporos. Contudo, segundo Calvo et al. (2018) materiais com diâmetro de poro menor do que 10 μm tendem a ser resistentes à passagem do fluido, o que poderia não ser favorável ao processo adsortivo.

As características de diâmetro de poros foram mais similares entre a cerâmica *in natura* e a ativada quimicamente, cujos materiais possuem diâmetro variando de 0,01 a 5 μm. A cerâmica com ativação termoquímica possui poros com diâmetro variando majoritariamente entre 0,01 e 300 μm. Esse maior diâmetro do material ativado termoquimicamente pode ser explicado devido à dilatação dos



poros da cerâmica durante a etapa térmica da sua ativação, na qual o material cerâmico é submetido à aquecimento, e conseqüentemente há tendência de que ocorra aumento no tamanho do poro desse material.

Conforme Chen et al. (2018), a ativação térmica da argila bentonita como adsorvente de fósforo a 800 °C (temperatura máxima onde o material foi aquecido sem que ocorressem danos à sua estrutura) foi mais eficiente em comparação a outras amostras aquecidas em temperaturas mais brandas, devido ao aumento do tamanho dos poros e da degradação de grupos hidroxilas que aumentaram a disponibilidade de sítios desocupados na superfície do material devido à etapa de aquecimento inicial.

### 6.1.9 Análise da área específica pelo método Blaine

Na Tabela 6 são apresentados os resultados adquiridos na análise de área específica pelo método de Blaine.

**Tabela 6. Resultados obtidos pelo ensaio de Blaine.**

<b>Amostra</b>	<b>m<sub>amostra</sub> / g</b>	<b>m<sub>conjunto</sub> / g</b>	<b>K</b>	<b>t / s</b>	<b>Sp / (cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
TIN	5,21	7,01	259,36	229	0,392
TQA - antes	5,12	6,93	259,36	248	0,408
TQA - depois	5,04	6,85	259,36	262	0,420
TTQA - antes	5,08	6,88	259,36	255	0,414
TTQA - depois	4,97	7,78	259,36	267	0,424

**Legenda:** m<sub>amostra</sub> = massa da amostra; m<sub>conjunto</sub> = massa do conjunto; K = temperatura em Kelvin; t = tempo; Sp = área específica.

**Fonte:** Autoria própria (2019).

A análise de Blaine mostrou que o tijolo com pré-ativação termoquímica apresentou maior área específica (0,414 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), provavelmente devido à abertura dos poros do material durante o tratamento térmico. Fakhfakh et al. (2017) obtiveram área específica de 67 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> em argila da região da Tunísia. Gobbi (2014) notou área

específica variando de  $0,271 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $0,563 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  em material cerâmico de diferentes granulometrias em análise pelo método de Blaine, valores próximos ao obtido para o TIN ( $0,392 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

A deposição de cal no adsorvente também favoreceu o aumento da área específica do material, já que entre as amostras dos tijolos *in natura* e quimicamente ativado existe diferença na área específica. Esses parâmetros influenciam diretamente na adsorção porque quanto maior a área específica maior é a quantidade de espaços que a substância tem para ficar retida na superfície do material, aumentando sua capacidade de adsorção.

#### 6.1.10 Análise do teor de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos e os parâmetros utilizados para realização do ensaio de Chapelle modificado.

**Tabela 7. Resultados obtidos pelo ensaio de Chapelle.**

Amostra	$m_{\text{amostra}} / \text{g}$	$m_{\text{CaO}} / \text{g}$	$I_{\text{Ca(OH)}_2} / (\text{mg g}^{-1})$
TIN	0,4998	1,0000	437,2537
TQA - Antes	0,5000	1,0009	383,4025
TQA - Depois	0,4998	0,9997	571,4983
TTQA - Antes	0,5006	0,9997	547,6084
TTQA - Depois	0,4997	0,9999	421,9959

**Legenda:**  $m_{\text{amostra}}$  = massa da amostra;  $m_{\text{CaO}}$  = massa de óxido de cálcio;  $I_{\text{Ca(OH)}_2}$  = índice de atividade pozolânica ou teor de hidróxido de cálcio fixado.

**Fonte:** Aatoria própria (2019).

Gobbi (2014) detectou teor de hidróxido de cálcio fixado variando de 454 a 545  $\text{mg}(\text{CaOH})_2 \text{ g}^{-1}$  em diferentes granulometrias de material cerâmico. Este valor ficou bem próximo aos determinados neste estudo. Garcia et al. (2014)

descreveram valores maiores obtidos em resíduos de cerâmica vermelha variando de 572 a 646 mg(CaOH)<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> de amostra.

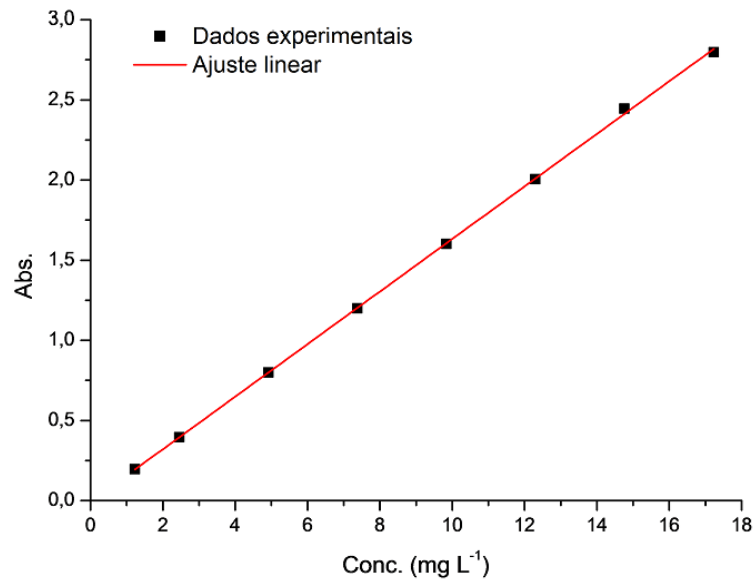
De acordo com os resultados obtidos pelo método de Chapelle, notou-se que o teor de hidróxido fixado foi menor no tijolo quimicamente ativado, o que pode ser explicado pela quantidade já existente dessa substância no próprio material, uma vez que o tijolo fica imerso em um banho de solução de cal durante sua ativação, diminuindo as regiões disponíveis na superfície para agregação do hidróxido de cálcio.

Segundo Navrátilová e Rovnaníková (2016) a fase amorfa do tijolo em pó é a principal responsável pela atividade pozolânica desses materiais já que a atividade pozolânica é diretamente proporcional às fases amorfas. Portanto as espécies que foram pré-ativadas tendem a ser mais pozolânicas, pois os minerais de argila desidroxilados tendem a ser mais ativos. Isso pode ser comprovado pelos difratogramas de raios-X, já que a fase amorfa existe em maior proporção nos adsorventes com pré-ativação do que no adsorvente *in natura*.

## 6.2 Curva analítica do fósforo

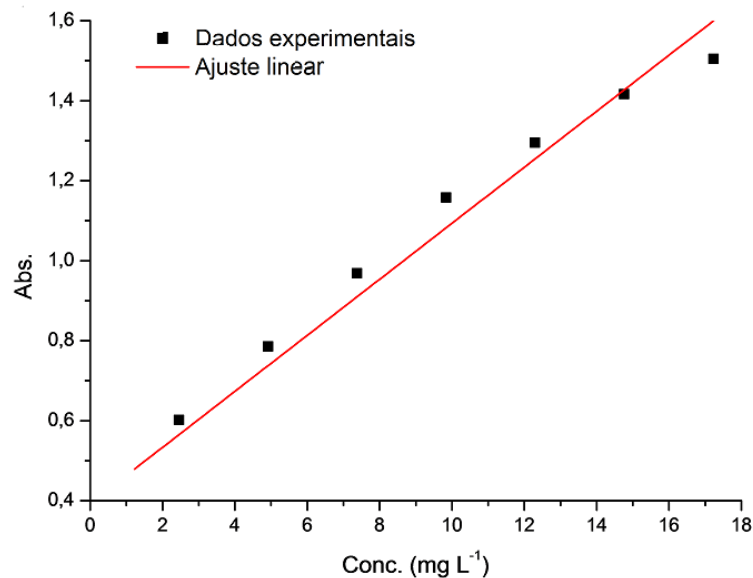
Durante a realização dos ensaios foi necessária a preparação de duas curvas analíticas conforme apresentado nas Figuras 14 e 15.

**Figura 14. Curva analítica de fósforo dos ensaios de adsorção.**



Fonte: Autoria própria (2019).

**Figura 15. Curva analítica de fósforo dos ensaios de dessorção.**



Fonte: Autoria própria (2019).

A curva analítica da Figura 14 foi utilizada nos ensaios referentes à parte das análises de adsorção deste estudo, obtendo-se parâmetros de LQ e LD 0,214 e 0,649, respectivamente, conforme cálculo proposto por ANVISA (2003), conforme apresentado nas Equações 12 e 13, em que DP é o desvio padrão amostral dos brancos da curva de calibração e IC é a inclinação da curva de

calibração. A curva analítica da Figura 15 foi utilizada nos ensaios de dessorção, obtendo-se LQ de 0,266 e LD de 0,807.

$$LD = \frac{3 \cdot DP}{IC} \quad (12)$$

$$LQ = \frac{10 \cdot DP}{IC} \quad (13)$$

Na Tabela 8 são apresentados todos os parâmetros obtidos pela regressão linear das curvas analíticas de fósforo preparadas.

**Tabela 8. Parâmetros obtidos pela regressão linear das curvas analíticas.**

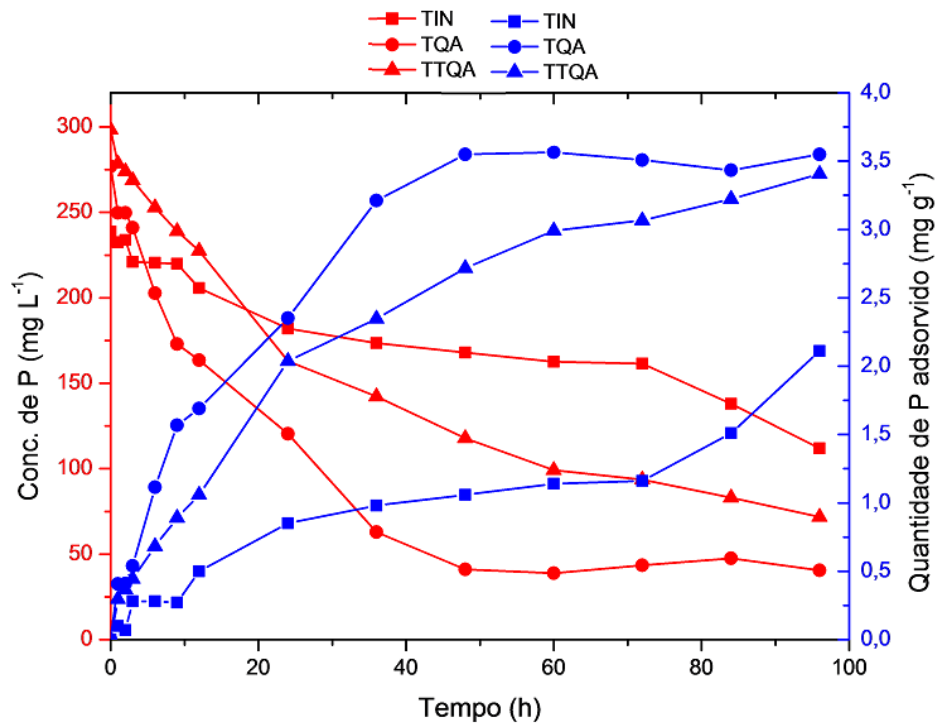
	R <sup>2</sup>	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	LQ	LD
Curva Figura 14	0,9997	0,1639	-0,0077	0,214	0,649
Curva Figura 15	0,9546	0,0701	0,3931	0,266	0,807

**Fonte: Autoria própria (2019).**

### 6.3 Adsorção

Pode-se verificar que de fato houve remoção do fósforo em solução aquosa por meio de sua adsorção no material cerâmico, conforme resultados apresentados na Figura 16.

Figura 16. Gráfico da concentração de fósforo e da quantidade de fósforo adsorvido em função do tempo para os materiais adsorventes.



Fonte: Autoria própria (2019).

No eixo Y (em vermelho) da Figura 16 é demonstrado como a concentração de fósforo em solução varia em função do tempo e pode-se observar que para todos os materiais adsorventes ocorreu redução na concentração do adsorvato ao longo do tempo.

No caso da cerâmica *in natura* ocorreu remoção nas primeiras 24 h de experimento seguida por um período de estagnação até aproximadamente 72 h, com repetição da concentração de fósforo em seguida. Por outro lado, os experimentos com os adsorventes ativados química e termoquimicamente apresentaram comportamento diferente do material *in natura* e semelhantes entre si, demonstrando redução acentuada na concentração de fósforo até o período de aproximadamente 48 horas, com início logo após o equilíbrio.

Esse comportamento pode ser atribuído à maior interação existente entre o fósforo e o cálcio utilizado como tratamento químico dos adsorventes. Lin et al. (2017) e Wang et al. (2018) relataram que obtiveram aumento na eficiência de adsorção de fósforo em óxido de zircônio hidratado e biocarvão quando pré-tratados com cálcio, respectivamente.

Essa interação entre o cálcio e o fósforo é favorecida devido à condição de atração eletrostática, uma vez que há carga positiva no íon cálcio e carga negativa no íon fosfato, justificando que ocorre mais rapidamente a adsorção na presença do íon  $\text{Ca}^{2+}$  (LIN et al., 2017).

Com isso foi obtida remoção de fósforo de 53% no TIN, 85% no TQA e 76% no TTQA.

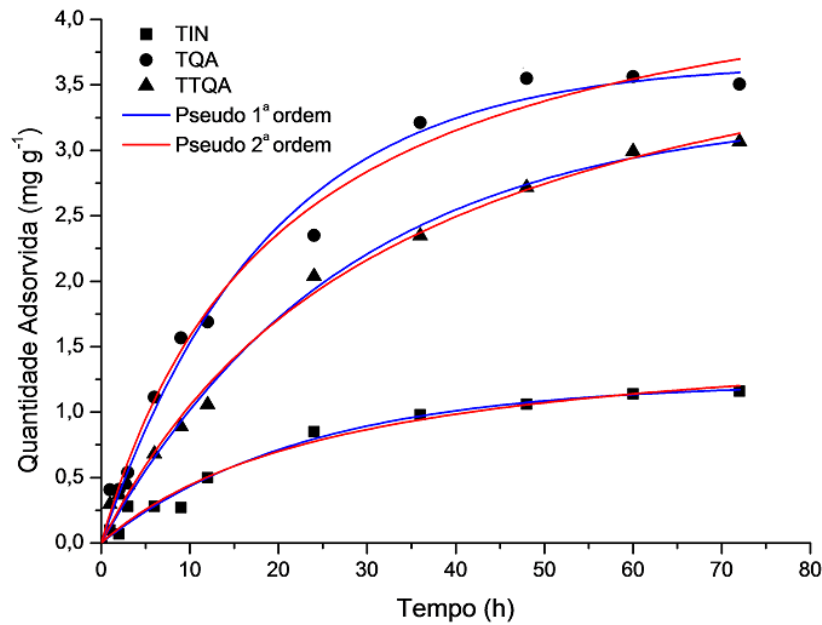
No eixo Y secundário da Figura 16, é apresentada a capacidade de adsorção de fósforo pelos materiais em relação à massa adsorvida. Após 96 h de experimento percebeu-se que as adsorções médias dos materiais foram de  $2,11 \text{ mg g}^{-1}$  do material cerâmico *in natura*,  $3,55 \text{ mg g}^{-1}$  do material adsorvente ativado quimicamente e de  $3,41 \text{ mg g}^{-1}$  do ativado termoquimicamente.

White et al. (2011) comentaram que a adsorção de fósforo em tijolo atingiu o equilíbrio nas primeiras 6 h de experimento e houve novo aumento na adsorção após 168 h, atribuído a processos microbianos. Por outro lado, Gu et al. (2013) indicaram maior quantidade de fósforo adsorvida em tijolo poroso de argila com incorporação de resíduos e minerais de  $3,8 \text{ mg g}^{-1}$ .

### 6.3.1 Cinética de adsorção

Os dados experimentais para cada um dos materiais adsorventes foram ajustados segundo os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Figura 17).

Figura 17. Cinética de adsorção do fósforo nos três materiais adsorventes.



Fonte: Autoria própria (2019).

Os parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros obtidos pelos ajustes dos ensaios cinéticos de adsorção.

Modelo	Adsorvente		
	Tijolo <i>in natura</i> (TIN)		
	$q_{eq} / (\text{mg g}^{-1})$	$K / (\text{h}^{-1})$	$R^2$
Pseudo 1ª ordem	1,224 (0,062)	0,0436 (0,0057)	0,980
Pseudo 2ª ordem	1,660 (0,138)	0,0220 (0,0062)	0,977
Tijolo ativado quimicamente (TQA)			
	$q_{eq} / (\text{mg g}^{-1})$	$K / (\text{h}^{-1})$	$R^2$
Pseudo 1ª ordem	3,591 (0,077)	0,0564 (0,0042)	0,989
Pseudo 2ª ordem	4,378 (0,171)	0,0134 (0,0022)	0,985
Tijolo ativado termoquimicamente (TTQA)			
	$q_{eq} / (\text{mg g}^{-1})$	$K / (\text{h}^{-1})$	$R^2$
Pseudo 1ª ordem	3,431 (0,084)	0,0341 (0,0023)	0,994
Pseudo 2ª ordem	4,565 (0,159)	0,0066 (0,0008)	0,995

Legenda: ( ) = valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2019).



Conforme apresentado na Tabela 9, nota-se que para todos os materiais há proximidade entre os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), em que todos ficaram próximos de 1, indicando ótimo ajuste desses modelos matemáticos aos dados experimentais.

Percebe-se que para a cerâmica *in natura*, a velocidade de adsorção foi maior nas primeiras 12 horas, uma vez que a partir desse ponto a inclinação da curva começa a diminuir. Para os materiais pré-ativados, a adsorção ocorreu mais rapidamente nas primeiras 36 horas.

O valor de  $q_{eq}$  para o ajuste de pseudo-primeira ordem foi de  $1,224 \text{ mg g}^{-1}$  com tijolo *in natura* nas primeiras 72 horas de experimento. Este valor foi próximo ao valor experimental obtido de  $1,162 \text{ mg g}^{-1}$ , evidenciando o ajuste do modelo aos dados experimentais. Em contrapartida, Wang et al. (2016) verificaram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados obtidos experimentalmente na adsorção de fósforo em material cerâmico carregado com ferro ( $R^2$  de 0,991). Dessa forma, indica se tratar de uma adsorção rápida, com capacidade de adsorção no equilíbrio de  $12,35 \text{ mg g}^{-1}$  obtida nos 100 minutos iniciais de ensaio, com a concentração inicial de fósforo de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Essa quantidade máxima adsorvida obtida por Wang et al. (2016) foi maior do que a deste trabalho e pode ser atribuída à influência do ferro na superfície do material no processo de adsorção, gerando um favorecimento da sua ocorrência e da baixa concentração inicial de fósforo na solução, que conseqüentemente aumenta a probabilidade de que a maior parte das moléculas do adsorvato fique retida no adsorvente.

Chen et al. (2018) verificaram capacidade de adsorção de fósforo no equilíbrio de  $0,24 \text{ mgP g}^{-1}$  em argila do tipo bentonita natural e de  $0,48 \text{ mgP g}^{-1}$  e  $6,94 \text{ mgP g}^{-1}$  para o mesmo material pré-tratado a 400 e 800 °C, respectivamente. Os autores notaram que o modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 > 0,982$ ) foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção para os materiais estudados, indicando que o principal mecanismo deste processo é a adsorção química.

Gu et al. (2013) constataram adsorção de fósforo em tijolo poroso com incorporação de resíduos minerais nas primeiras 48 horas de contato entre adsorvato e adsorvente com aproximadamente 90% do total, seguida de diminuição da velocidade até o equilíbrio em aproximadamente 65 horas. De acordo com estes autores, o modelo que melhor descreveu esse processo foi o de pseudo-primeira

ordem, obtendo  $R^2$  de 0,981 e melhor concordância dos valores de quantidade adsorvida experimental e calculado ( $q_{eq} = 0,2903 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Para os tijolos ativados quimicamente e termoquimicamente os resultados obtidos nos ajustes do modelo de pseudo-primeira ordem também mais se aproximaram dos valores experimentais. Todavia, como o valor do coeficiente de determinação foi muito próximo para ambos os modelos, pode-se afirmar que a adsorção pode ocorrer tanto em multicamadas quanto em monocamadas, segundo os dados cinéticos

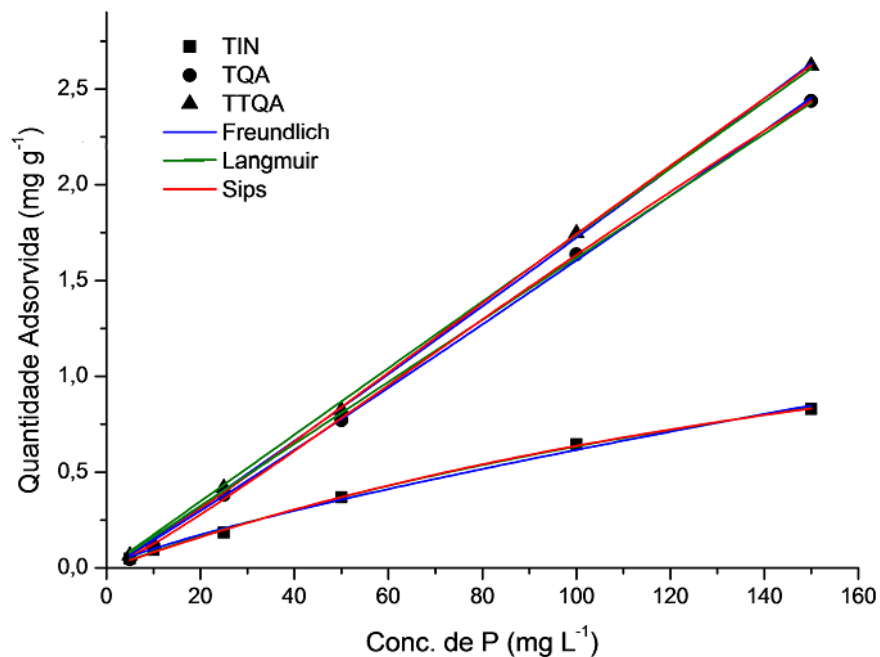
Alguns estudos apontam tendência de aumento da velocidade cinética de adsorção em materiais pré-ativados. Chen et al. (2018) verificaram aumento da velocidade do processo adsorptivo de fósforo em função do aumento da temperatura em argila bentonita, apontando a perda de grupos hidroxila que aumentaria a disponibilidade de sítios desocupados para ocorrência da adsorção.

### **6.3.2 Isotermas de adsorção**

De acordo com uma das classificações mais comuns de isotermas de adsorção proposta por Giles et al. (1960), existem quatro grandes classes de tipos de isotermas, as quais são denominadas em isotermas dos tipos S, L, H e C.

Na Figura 18 são mostradas as isotermas de adsorção para o tijolo *in natura*, quimicamente ativado e termoquimicamente ativado, e os respectivos ajustes dos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips.

Figura 18. Isotermas de adsorção do fósforo nos três materiais adsorventes.



Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme classificação de Giles, as isotermas do tijolo *in natura* podem ser classificadas como sendo do tipo L e as isotermas dos adsorventes pré-ativados química e termoquimicamente como do tipo C. As isotermas do tipo L são conhecidas como favoráveis já que conforme os sítios do adsorvente são preenchidos, torna-se mais difícil que outra molécula encontre um sítio vazio, ocorrendo, portanto a formação de uma monocamada.

As isotermas do tipo C são favorecidas em materiais porosos e com diferentes graus de cristalinidade. Nas isotermas tipo C a quantidade de adsorvato adsorvido varia linearmente de acordo com a concentração do fluido, portanto não é possível estimar exatamente a quantidade máxima de adsorção possível para os materiais que se encontram nessa classificação.

Na Tabela 10 estão dispostos os valores obtidos dos parâmetros dos ajustes dos modelos de isotermas.

Tabela 10. Parâmetros obtidos pelos ensaios das isotermas de adsorção.

Modelo	Adsorvente			
	Tijolo <i>in natura</i> (TIN)			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	0,789	0,0163	0,995
Langmuir	2,266	*	$3,89 \times 10^{-3}$	0,999
Sips	2,008	0,961	$4,79 \times 10^{-3}$	0,998
	Tijolo ativado quimicamente (TQA)			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,046	0,0130	0,999
Langmuir	$1,176 \times 10^3$	*	$1,38 \times 10^{-5}$	0,998
Sips	12,90	0,854	$1,92 \times 10^{-3}$	0,999
	Tijolo ativado termoquimicamente (TTQA)			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,043	0,0141	0,999
Langmuir	$1,272 \times 10^3$	*	$1,37 \times 10^{-5}$	0,999
Sips	22,28	0,896	$1,1 \times 10^{-3}$	0,999

Legenda: (\*) = valor não pode ser obtido pelo ajuste utilizado.

Fonte: Autoria própria (2019).

Pelos valores apresentados na Tabela 10 os dados experimentais ajustaram-se bem aos modelos de isotermas de adsorção. No tijolo *in natura* obteve-se adsorção máxima ( $q_{\text{máx}}$ ) de  $2,27 \text{ mg g}^{-1}$  e  $2,01 \text{ mg g}^{-1}$  nos ajustes dos modelos de Langmuir e de Sips, respectivamente. Ambos os valores mostraram-se próximos a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente de  $2,11 \text{ mg g}^{-1}$ .

Quando comparados com os resultados de White et al. (2011) para a adsorção de fósforo em tijolo os valores obtidos no presente estudo são melhores. White et al. (2011) obtiveram adsorção máxima  $q_{\text{máx}}$  de  $6,8 \text{ mg kg}^{-1}$  e coeficiente de determinação do modelo de Langmuir ( $R^2$ ) de 0,790, demonstrando ajuste razoável dos modelos aos dados experimentais e remoção menos eficiente desse macronutriente.

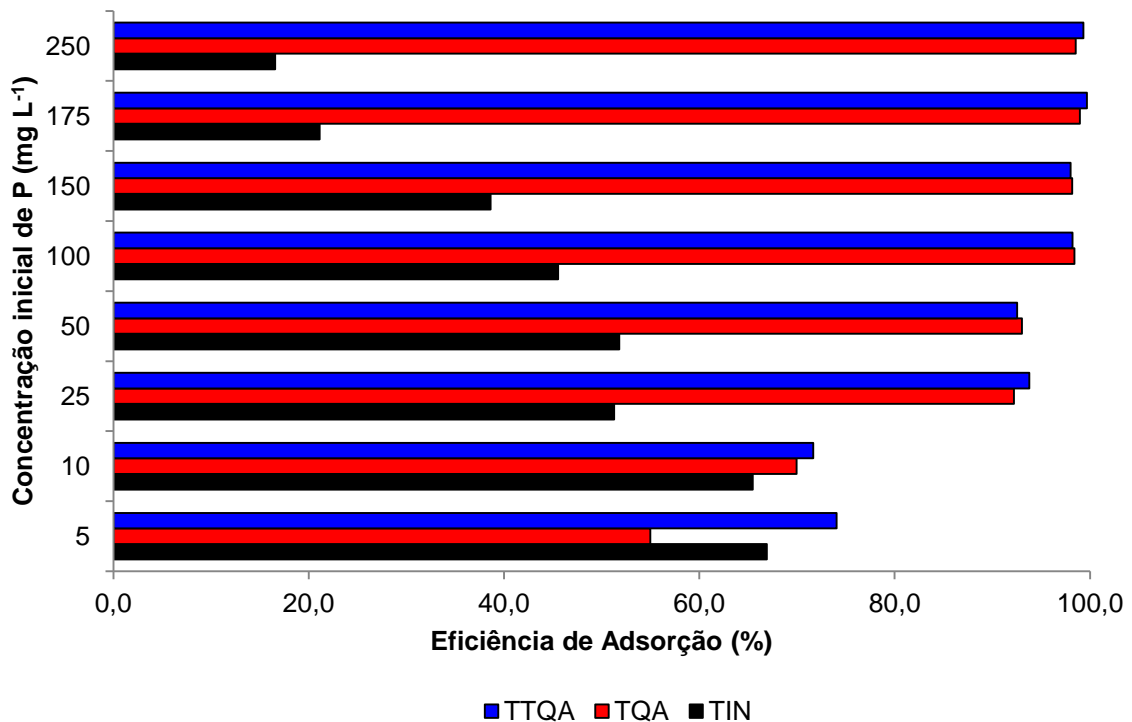
Não foi possível determinar ao certo a capacidade máxima de adsorção do tijolo quimicamente ativado e do tijolo termoquimicamente ativado devido ao seu caráter linear, onde a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente é diretamente dependente da concentração de fósforo na solução (NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com os dados das isotermas de adsorção pode-se afirmar que há boa remoção do fósforo da solução aquosa, principalmente nos adsorventes

que são submetidos à pré-ativação e que conforme os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) forem próximos de 1, a adsorção pode ocorrer tanto pelo processo de fisiossorção quanto de quimiossorção, podendo-se afirmar que de modo geral o modelo de Sips foi o que melhor descreveu os dados experimentais.

Com relação à concentração, a capacidade de adsorção foi maior em concentrações menores para o tijolo *in natura* e a capacidade de retenção aumentou com o aumento da concentração nos tijolos com pré-ativação, como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19. Eficiência de adsorção dos três tipos de tijolos.



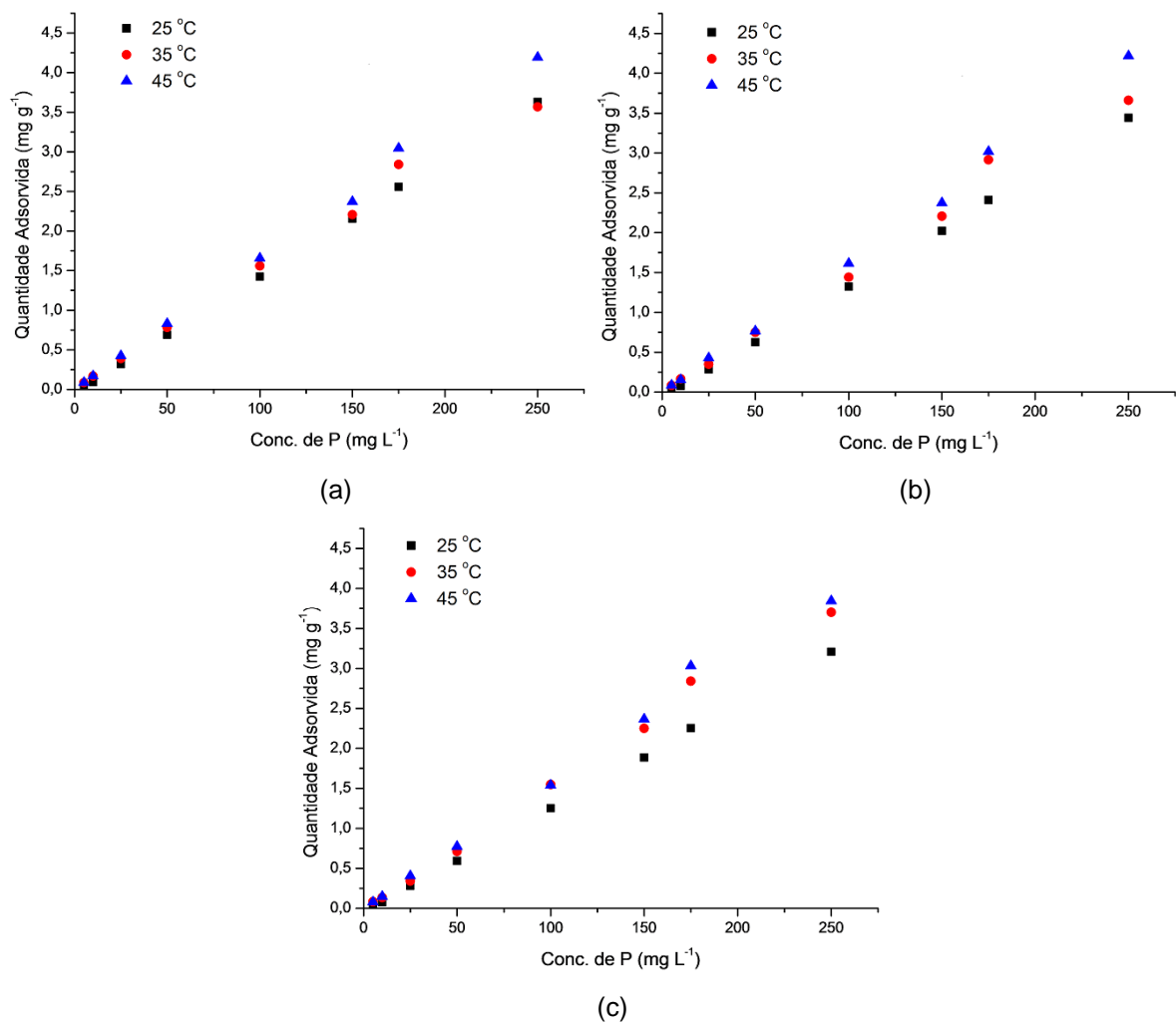
Fonte: Autoria própria (2019).

Isso ocorreu devido ao maior preenchimento dos sítios disponíveis no tijolo *in natura*, indicando maior probabilidade do sistema de monocamada. Por outro lado o sistema de multicamadas pode ser mais propício de ocorrer nos tijolos com pré-ativação, pois o aumento da concentração de fósforo e a capacidade de adsorção são diretamente proporcionais.

### 6.3.3 Termodinâmica de adsorção

Os resultados obtidos na análise termodinâmica de adsorção do fósforo nos materiais adsorventes são apresentados na Figura 20.

**Figura 20. Resultados termodinâmicos de adsorção de fósforo nos materiais cerâmicos (a) TIN, (b) TQA e (c) TTQA.**



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com os resultados obtidos e os gráficos apresentados na Figura 20 é possível constatar que a capacidade adsorvente dos materiais aumentou de acordo com o aumento da temperatura do processo.

Através da equação linear da curva que relaciona  $\ln(K)$  em função de  $1/T$  foi possível obter e realizar a análise do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e da quantidade máxima adsorvida ( $q_{\text{máx}}$ ), determinando assim o melhor ajuste termodinâmico.

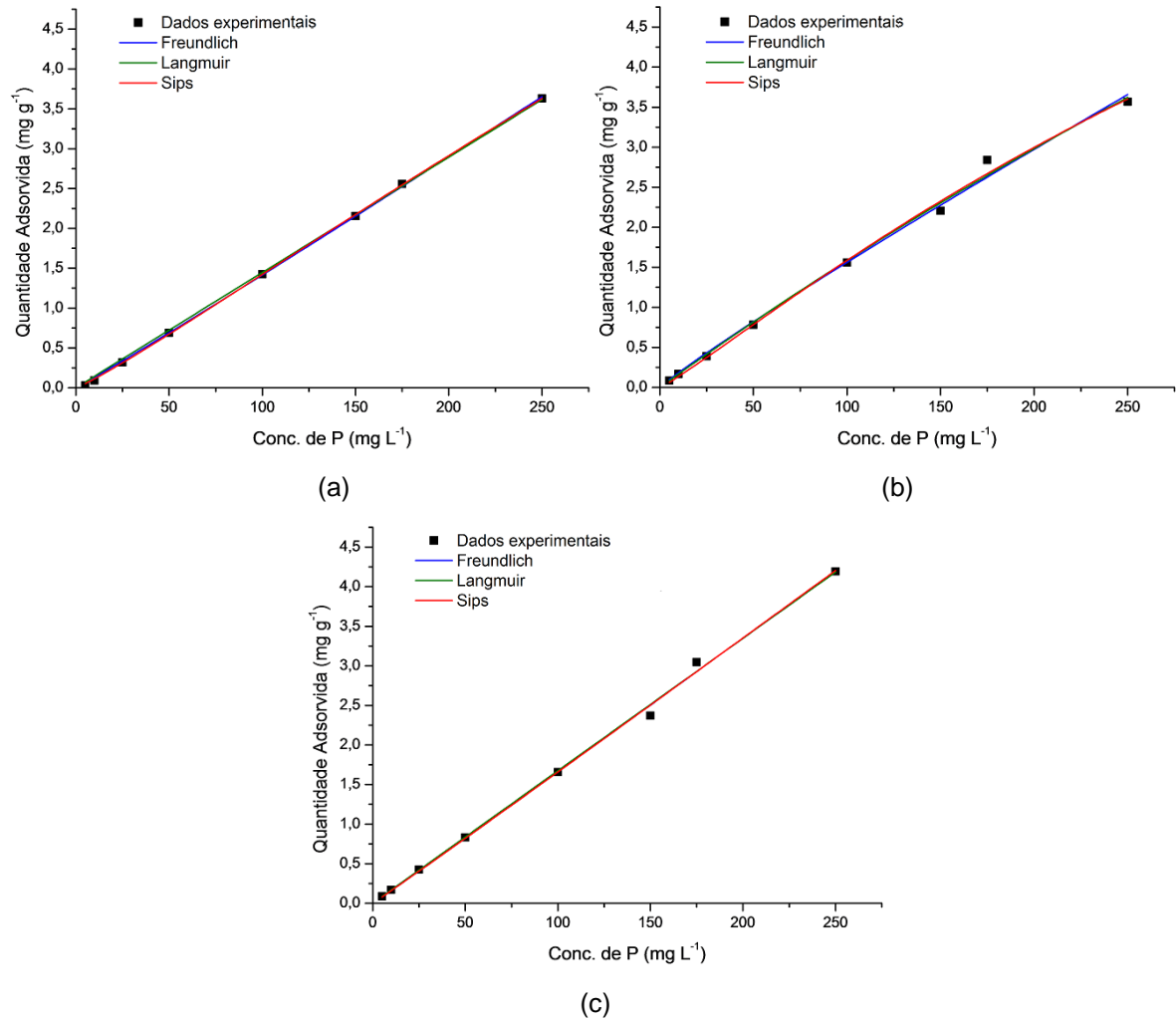
Na Figura 20 percebe-se que há aumento na quantidade de fósforo adsorvido no processo de adsorção para todos os adsorventes e, a partir desses resultados pode-se estabelecer uma relação entre a escala de temperatura em função da quantidade de fósforo adsorvido sendo em ordem decrescente  $45\text{ }^\circ\text{C} > 35\text{ }^\circ\text{C} > 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Ademais, percebe-se que em concentrações mais altas de adsorvato a temperatura é um fator importante no processo adsorvivo, influenciando diretamente na capacidade máxima de adsorção. Por outro lado, em concentrações menores a sua influência na adsorção do fósforo nos materiais cerâmicos é mais discreta.

Segundo Ajmal et al. (2018) a temperatura exerce papel fundamental no processo adsorvivo de fósforo em argilas. Dessa forma, os autores atribuem que há uma relação diretamente proporcional entre o aumento da temperatura com o aumento da capacidade de adsorvato adsorvido, ou seja, à medida que um desses fatores aumenta ou diminui o outro apresenta a mesma característica, corroborando o que foi observado nesse trabalho. Sendo assim, temperaturas mais elevadas favorecem a difusão do adsorvato livre em solução para a superfície do adsorvente.

Nas Figuras 21, 22 e 23 são apresentados os resultados dos ajustes termodinâmicos segundo os modelos de isothermas para os materiais cerâmicos *in natura*, quimicamente ativado e termoquimicamente ativado, respectivamente. Nas Tabelas 11, 12 e 13 também são apresentados todos parâmetros obtidos com os ajustes efetuados nos ensaios termodinâmicos da adsorção de fósforo em cada adsorvente.

Na Figura 21 são apresentados os ajustes para a cerâmica *in natura* nas temperaturas estudadas de 25, 35 e 45  $^\circ\text{C}$ .

**Figura 21. Termodinâmica de adsorção para o TIN conforme os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.**



Fonte: Autoria própria (2019).

Verifica-se que de forma semelhante às isotermas de adsorção, para todos os modelos e em todas as faixas de temperatura os modelos foram bem ajustados com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) próximos de 1. Para o TIN o melhor ajuste considerado foi o de Sips, através dos valores do coeficiente de determinação próximos a 1 e a constante de heterogeneidade da superfície ( $n^{-1}$ ) entre 0 e 1, indicando um favorecimento do processo de adsorção.



**Tabela 11. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo *in natura* a 25 °C, 35 °C e 45 °C.**

Modelo	Temperatura			
	25 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,035	0,0121	0,999
Langmuir	$1,128 \times 10^4$	*	$1,29 \times 10^{-6}$	0,999
Sips	26,906	0,892	$7,63 \times 10^{-4}$	0,999
	35 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	0,928	0,0218	0,994
Langmuir	25,597	*	$6,59 \times 10^{-4}$	0,995
Sips	12,563	0,895	$1,77 \times 10^{-3}$	0,995
	45 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,016	0,0155	0,998
Langmuir	$1,011 \times 10^4$	*	$1,66 \times 10^{-6}$	0,998
Sips	$2,252 \times 10^3$	0,984	$8,27 \times 10^{-6}$	0,998

**Legenda: (\*) = valor não pode ser obtido pelo ajuste utilizado.**

**Fonte: Autoria própria (2019).**

Pelos parâmetros descritos na Tabela 11 para o material cerâmico *in natura* pode-se afirmar pelo ajuste de Sips que a condição de temperatura mais favorável foi de 25 °C, em que verificou-se maior valor do coeficiente de determinação, com a capacidade máxima adsorção podendo chegar a  $26,906 \text{ mg g}^{-1}$  segundo o modelo, valor diferente do experimental que foi de  $3,63 \text{ mg g}^{-1}$ , indicando que o sistema em multicamadas descreve melhor o processo.

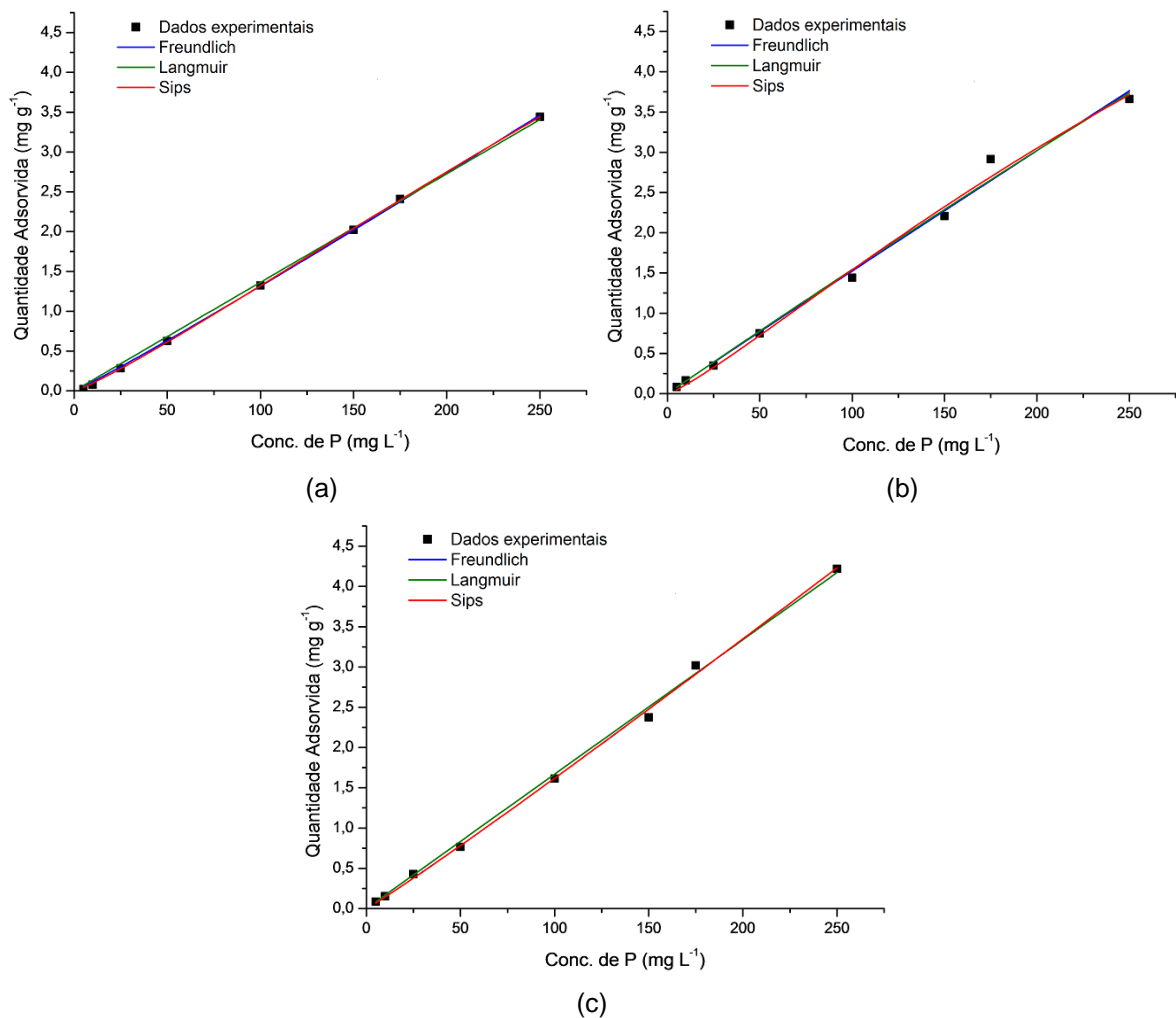
Porém devido ao caráter linear observado pelos ajustes em todos os materiais essa determinação de  $q_{\text{máx}}$  não pode ser determinada corretamente, pois conforme a classificação de Giles, em isotermas dessa tipologia a quantidade máxima adsorvida é altamente dependente da concentração de adsorvato no meio.

Em relação aos valores máximos adsorvidos ( $q_{\text{máx}}$ ) obtidos experimentalmente, constatou-se que na temperatura de 25 °C obteve-se o valor de  $3,63 \text{ mg g}^{-1}$  e se manteve quase igual na temperatura de 35 °C onde detectou-se a quantidade máxima adsorvida de  $3,57 \text{ mg g}^{-1}$ , resultando numa pequena queda da

taxa de adsorção de 1,65%. Já em comparação à temperatura de 45 °C o  $q_{\text{máx}}$  atingido foi de 4,19 mg g<sup>-1</sup>, resultando num aumento de 14,8% em relação à temperatura de 35 °C e de 13,4% em comparação à temperatura de 25 °C.

Na Figura 22 são apresentados os ajustes para a cerâmica ativada quimicamente nas temperaturas estudadas de 25, 35 e 45 °C.

**Figura 22. Termodinâmica de adsorção para o TQA conforme os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.**



Fonte: Autoria própria (2019).

Para o TQA verificou-se que todos os modelos em todas as temperaturas obtiveram ótimos ajustes, confirmados pelos coeficientes de determinação próximos a 1. Dentre eles, modelo de Sips também obteve, assim como para o TIN, o melhor ajuste na temperatura de 25 °C, com coeficiente de

determinação ( $R^2$ ) de 0,999 e o coeficiente  $n^{-1}$  entre os valores de 0 e 1, com proximidade a 1, indicando que esse processo adsorvivo é favorável.

**Tabela 12. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo quimicamente ativado a 25 °C, 35 °C e 45 °C.**

Modelo	Temperatura			
	25 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,058	0,0101	0,999
Langmuir	$1,571 \times 10^4$	*	$8,68 \times 10^{-7}$	0,998
Sips	23,619	0,866	$8,65 \times 10^{-4}$	0,999
	35 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	0,987	0,0162	0,991
Langmuir	75,304	*	$2,09 \times 10^{-4}$	0,992
Sips	13,152	0,842	$1,82 \times 10^{-3}$	0,991
	45 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,048	0,0130	0,998
Langmuir	$2,060 \times 10^4$	*	$8,11 \times 10^{-7}$	0,997
Sips	$1,998 \times 10^3$	0,953	$1,14 \times 10^{-5}$	0,998

**Legenda: (\*) = valor não pode ser obtido pelo ajuste utilizado.**

**Fonte: Autoria própria (2019).**

Conforme os parâmetros contidos na Tabela 12, verificam-se os melhores coeficientes de determinação para o material cerâmico com pré-ativação química a 25 °C pelo ajuste do modelo de Sips com capacidade máxima adsorviva de  $23,62 \text{ mg g}^{-1}$ , enquanto experimentalmente o valor de  $q_{\text{máx}}$  obtido foi de  $3,44 \text{ mg g}^{-1}$ .

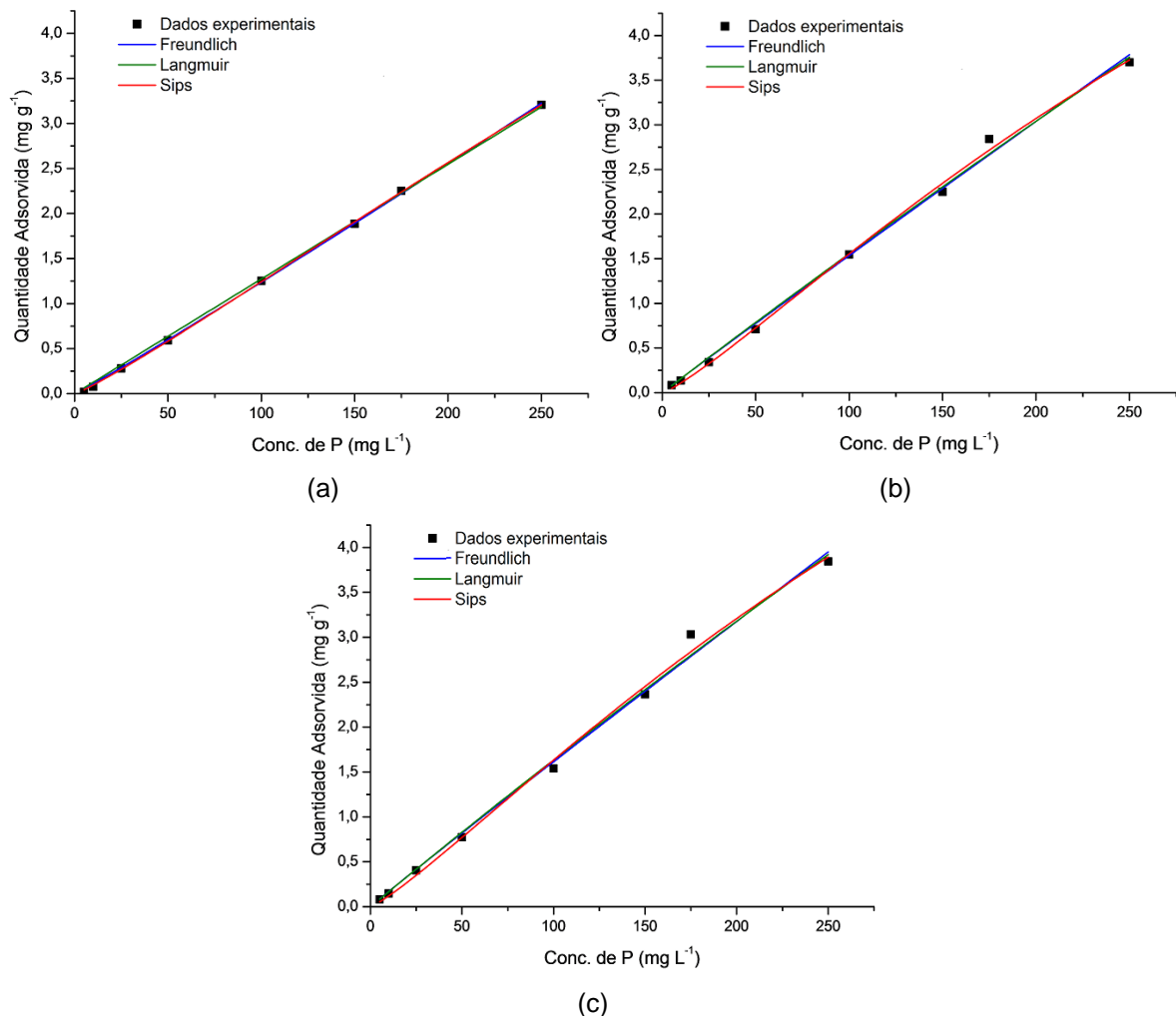
Entretanto, a forma linear das isotermas indica que nesse processo não há como obter um valor definido para a capacidade máxima de adsorção, pois essa quantidade máxima depende da concentração inicial do adsorvato.

Experimentalmente o valor máximo de fósforo adsorvido teve um aumento de 6,4%, passando de  $3,44 \text{ mg g}^{-1}$  à 25 °C para a quantidade de

3,66 mg g<sup>-1</sup> à 35 °C. Já analisando a temperatura de 45 °C a quantidade máxima de fósforo adsorvido alcançou 4,22 mg g<sup>-1</sup>, representando um aumento na capacidade de adsorção de 13,3% em relação à temperatura de 35 °C e de 18,5% em relação a temperatura de 25 °C.

Na Figura 23 são apresentados os ajustes para a cerâmica termoquimicamente ativada nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

**Figura 23. Termodinâmica de adsorção para o TTQA conforme os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.**



Fonte: Autoria própria (2019).

Para o TTQA nota-se que para todas as temperaturas e modelos os ajustes foram bons com o coeficiente R<sup>2</sup> muito próximos de 1. Assim sendo,

considerou-se que os melhores ajustes foram na temperatura de 25 °C com os coeficientes de determinação de 0,999 para todos os modelos.

**Tabela 13. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo termoquimicamente ativado a 25 °C, 35 °C e 45 °C.**

Modelo	Temperatura			
	25 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,046	0,0100	0,999
Langmuir	$1,271 \times 10^4$	*	$1,00 \times 10^{-6}$	0,999
Sips	24,417	0,884	$7,52 \times 10^{-4}$	0,999
	35 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	0,986	0,0164	0,996
Langmuir	68,118	*	$2,34 \times 10^{-4}$	0,996
Sips	11,954	0,827	$2,08 \times 10^{-3}$	0,997
	45 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	0,977	0,0180	0,993
Langmuir	58,451	*	$2,88 \times 10^{-4}$	0,994
Sips	13,094	0,842	$1,94 \times 10^{-3}$	0,994

Legenda: (\*) = valor não pode ser obtido pelo ajuste utilizado.

Fonte: Autoria própria (2019).

Segundo os parâmetros apresentados na Tabela 13 os melhores ajustes foram verificados para a temperatura de 25 °C. Pelo modelo de Sips obteve-se  $R^2$  de 0,999, com fator de heterogeneidade  $n^{-1}$  entre 0 e 1 indicando que o processo é favorável. Além disso, a quantidade máxima adsorvida obtida foi de  $24,42 \text{ mg g}^{-1}$  conforme o ajuste, já o valor obtido experimentalmente foi de  $3,21 \text{ mg g}^{-1}$ .

Porém, assim como nos outros dois adsorventes, a isoterma apresentou formato linear indicando não ser possível estimar precisamente a quantidade máxima adsorvida, pois esse valor depende da concentração de fósforo presente na solução.

A capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente para o material cerâmico com ativação termoquímica a 25 °C foi de 3,21 mg g<sup>-1</sup>. No mesmo tempo de ensaio foi observado acréscimo de 15,3% na quantidade de fósforo adsorvido, resultando no q<sub>máx</sub> de 3,70 mg g<sup>-1</sup> a temperatura de 35 °C. Na temperatura de 45 °C foi constatado quantidade máxima adsorvida de fósforo de 3,84 mg g<sup>-1</sup>, representando aumento de 3,8% em relação ao q<sub>máx</sub> obtido com 35 °C e de 16,4% em comparação ao valor obtido com 25 °C.

Os parâmetros termodinâmicos variação de entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ), variação de entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) e variação de energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C foram calculadas a partir da equação de Van't Hoff e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de fósforo nos adsorventes TIN, TQA e TTQA.**

Amostra	$\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$R^2$	$\Delta G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		
				25 °C	35 °C	45 °C
TIN	-159,76	492,55	0,964	-306,61	-311,54	-316,46
TQA	-108,60	331,23	0,999	-207,35	-210,66	-213,98
TTQA	-102,89	306,71	0,762	-194,34	-197,40	-200,47

Fonte: Autoria própria (2019).

De modo geral, observou-se comportamento semelhante em todos os materiais conforme os dados da Tabela 14. Para todos os adsorventes o  $\Delta G^\circ$  foi negativo, evidenciando que a adsorção de fósforo nos materiais cerâmicos sem e com pré-ativação é um processo espontâneo e com o aumento da temperatura, há aumento na espontaneidade do processo haja vista que os valores da variação da energia de Gibbs padrão também aumentam. Além disso, os valores negativos do  $\Delta H^\circ$  confirmam que o processo é exotérmico e o  $\Delta S^\circ$  positivo indica que há alto grau de desordenação das moléculas do adsorvato e os calores de reação abaixo de 41,84 kJ mol<sup>-1</sup> indicam que o processo de adsorção é predominantemente físico para estes materiais.

Wang et al. (2016) determinaram os parâmetros termodinâmicos na adsorção de fósforo, com concentração inicial de 75 mg L<sup>-1</sup>, em material cerâmico

carregado com Fe e obtiveram  $\Delta H^0 = -80,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta S^0 = -180,45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , indicando que o processo foi exotérmico e que há baixo grau de desordem das moléculas do adsorvato. Na determinação da variação da energia de Gibbs, os autores obtiveram  $\Delta G^0 = -3,16 \text{ kJ mol}^{-1}$  em 20 °C,  $\Delta G^0 = -3,05 \text{ kJ mol}^{-1}$  em 30 °C e  $\Delta G^0 = -2,79 \text{ kJ mol}^{-1}$  em 40 °C, indicando que a adsorção ocorreu de forma espontânea e a diminuição da energia de Gibbs com o aumento da temperatura inferiu que há diminuição na espontaneidade do processo.

Em ensaios termodinâmicos, Ajmal et al. (2018) obtiveram  $\Delta H^0 = 28,27 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $\Delta S^0 = 102,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  na adsorção de fósforo em argila ferrihidrita, demonstrando que o processo adsorvativo é endotérmico e que há alto grau de desordem das moléculas do adsorvato. A variação energia de Gibbs foi determinada nas temperaturas de 15, 25, 35, 45 e 55 °C e os valores obtidos foram de -0,89, -2,41, -3,57, -4,60 e -4,83  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, indicando que o processo foi espontâneo e que a espontaneidade do processo aumentou com a temperatura.

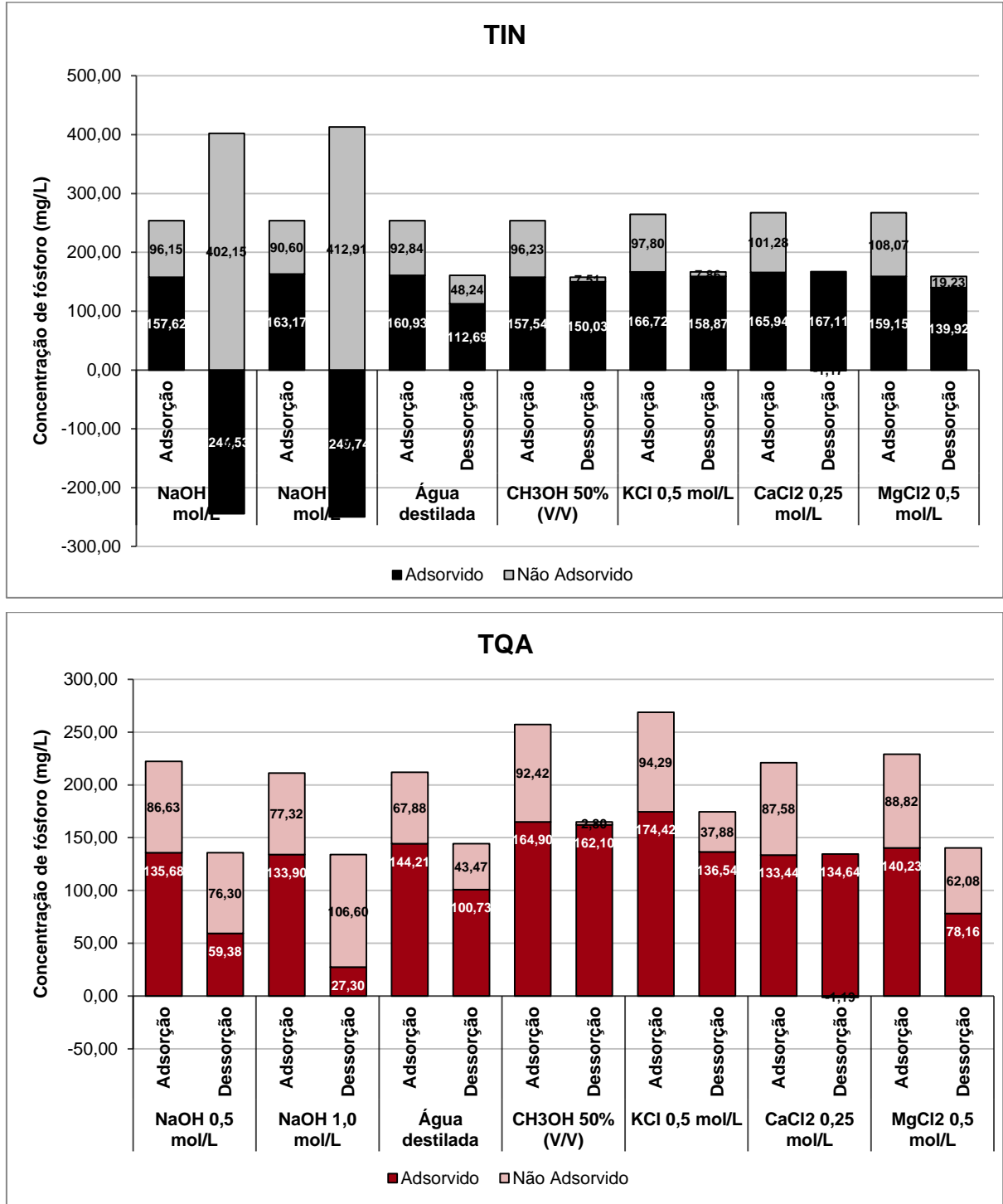
Moharami e Jalali (2013) obtiveram  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  positivos na adsorção em argila bentonita, indicando processo endotérmico e alto grau de desordem molecular associado a algumas mudanças na estrutura do adsorvato e do adsorvente, resultando em 17,48  $\text{kJ mol}^{-1}$  e 7,85  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. Os valores da energia de Gibbs foram obtidos nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C e evidenciaram que o processo não foi espontâneo obtendo valores positivos de  $\Delta G^0$  de 15,14, 14,61 e 14,13  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. O decréscimo no valor da energia de Gibbs com o aumento na temperatura mostrou que o aumento da viabilidade da adsorção ocorreu no mesmo sentido. Resultados semelhantes foram observados pelos autores para os outros adsorventes calcita, caulinita e zeólita.

#### 6.4 Dessorção

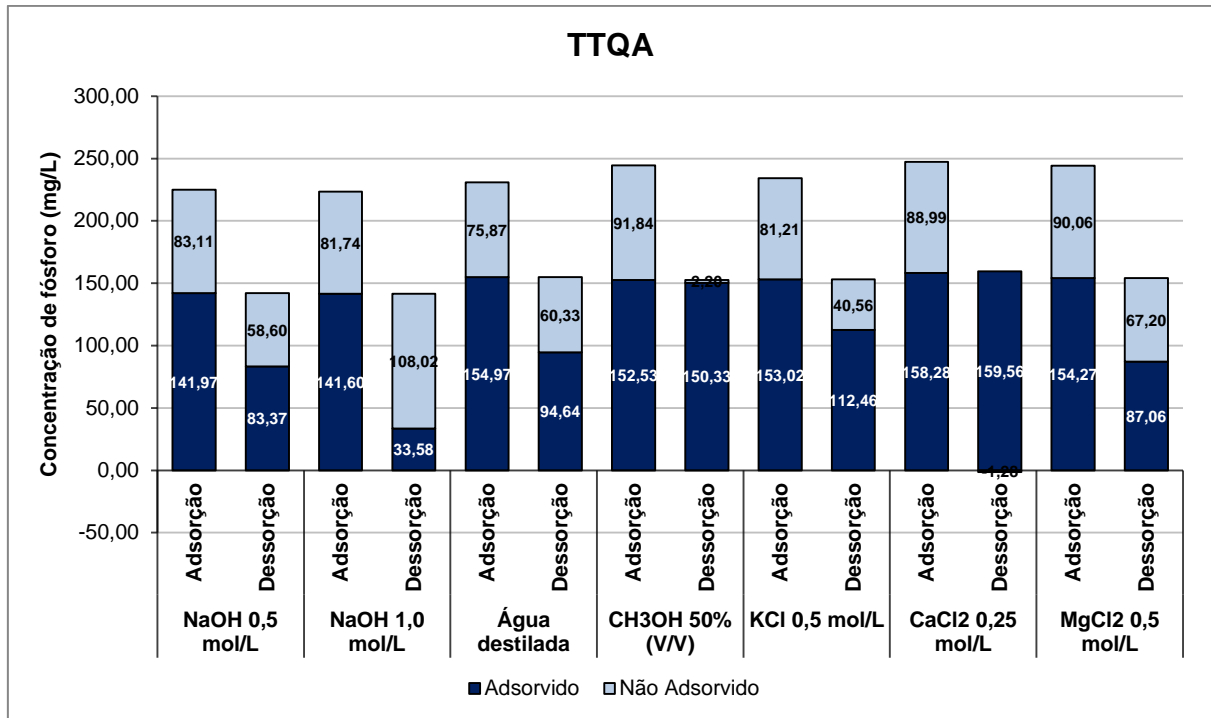
A partir de testes preliminares de dessorção foi possível constatar que a solução que obteve melhor desempenho nessa transferência do fósforo adsorvido no material para a solução foi o hidróxido de sódio em meio aquoso. Os resultados desses testes são apresentados na Figura 24, comparando as concentrações de

adsorvato retidos no material após a adsorção e sua consequente recuperação pela medida de sua concentração em solução após o processo de dessorção.

Figura 24. Resultados dos testes de dessorção para todos os materiais adsorventes utilizando diferentes soluções regenerantes.







**Legenda:** NaOH = hidróxido de sódio; CH<sub>3</sub>OH = metanol; KCl = cloreto de potássio; CaCl<sub>2</sub> = cloreto de cálcio; MgCl<sub>2</sub> = cloreto de magnésio.

**Fonte:** Autoria própria (2019).

Na Figura 24, para todos os adsorventes a cor mais escura nas colunas representa a quantidade de fósforo, expressa em termos de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ), que está adsorvida no material cerâmico. A coloração mais clara da coluna indica a concentração de fósforo não adsorvido presente na solução aquosa. Com isso, é possível identificar visualmente quais regenerantes foram mais eficientes na dessorção do fósforo, com os valores das concentrações livre em solução e retida no adsorvente apresentadas nas colunas da Figura.

A diferença não foi significativa dentre as duas concentrações testadas ( $0,5$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) das soluções de hidróxido de sódio, embora nas soluções mais concentradas a quantidade de fósforo recuperada no processo de dessorção, conseqüentemente, tenha sido maior. Para os testes observaram-se quantidades de dessorção de 127% para o TIN provavelmente devido à contaminação, 79% para o TQA e 76% para o TTQA.

Ajmal et al. (2018) verificaram que conforme era aumentada a concentração da solução regenerante de NaOH, conseqüentemente aumentava a taxa de dessorção de fósforo em óxidos de ferro (ferrihidrita, magnetita e goethita).

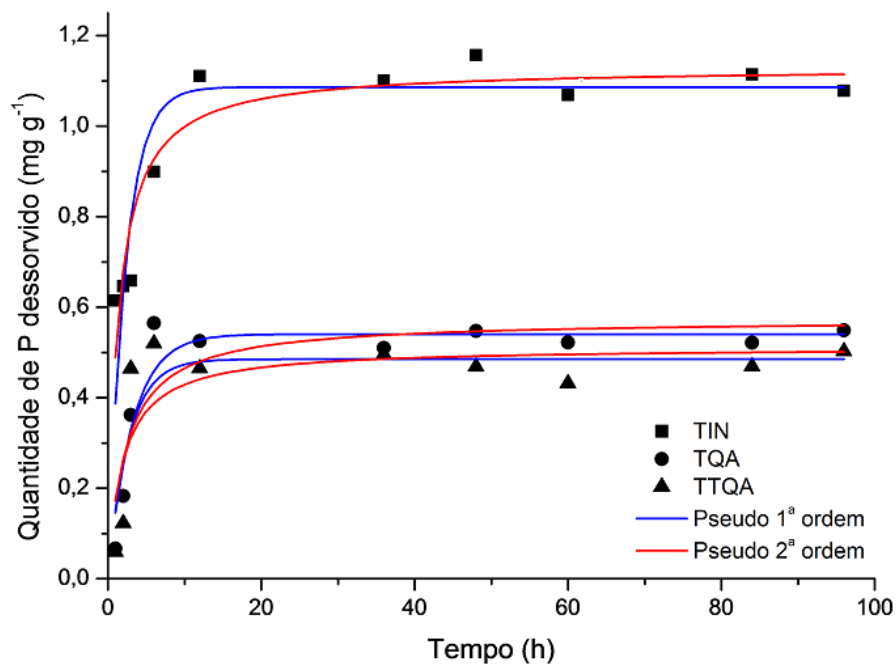
Além disso, os autores atribuíram a ocorrência da dessorção de fósforo com esta solução graças à competição entre os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  na ocupação dos sítios existentes na superfície dos materiais.

Percebe-se que contrário ao estudo de Moharami e Jalali (2013) a solução de cloreto de cálcio ( $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ ) apresentou o pior resultado em relação à recuperação do adsorvato, não ocorrendo esse processo de recuperação do fósforo. Em contrapartida, a retenção de fósforo no adsorvente, para todos os materiais estudados foi mais eficiente quando utilizada solução de metanol 50% (v/v).

#### 6.4.1 Cinética de dessorção

Os ajustes cinéticos de dessorção dos materiais são apresentados na Figura 25 e os parâmetros obtidos nesses ajustes constam na Tabela 15.

Figura 25. Cinética de dessorção do fósforo nos três materiais adsorventes.



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com a Figura 25, verifica-se que o equilíbrio no processo de dessorção começa a ser atingido entre as primeiras 12 e 24 horas de ensaio para os materiais avaliados. Além disso, ficou constatado que o processo é mais favorecido no material cerâmico *in natura*, quando comparado com os materiais pré-ativados que apresentaram comportamento semelhante entre si.

**Tabela 15. Parâmetros obtidos pelos ajustes cinéticos dos ensaios de dessorção.**

Modelo	Adsorvente		
	Tijolo <i>in natura</i> (TIN)		
	$q_{eqd} / (mg\ g^{-1})$	$K_d / (h^{-1})$	$R^2$
Pseudo 1ª ordem	1,086 (0,042)	0,440 (0,079)	0,770
Pseudo 2ª ordem	1,129 (0,036)	0,675 (0,145)	0,876
	Tijolo ativado quimicamente (TQA)		
	$q_{eqd} / (mg\ g^{-1})$	$K_d / (h^{-1})$	$R^2$
Pseudo 1ª ordem	0,540 (0,023)	0,315 (0,059)	0,897
Pseudo 2ª ordem	0,573 (0,038)	0,749 (0,299)	0,806
	Tijolo ativado termoquimicamente (TTQA)		
	$q_{eqd} / (mg\ g^{-1})$	$K_d / (h^{-1})$	$R^2$
Pseudo 1ª ordem	0,485 (0,034)	0,372 (0,117)	0,742
Pseudo 2ª ordem	0,511 (0,048)	1,016 (0,590)	0,636

Legenda: ( ) = valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme os dados obtidos pelos ajustes dos modelos cinéticos, foi constatado melhor ajuste de pseudo-segunda ordem para o TIN, já para o TQA e TTQA o melhor ajuste foi o modelo de pseudo-primeira ordem.

Para o TIN a quantidade de fósforo dessorvida no equilíbrio ( $q_{eqd}$ ) segundo o modelo de pseudo-segunda ordem foi de 1,129 mg g<sup>-1</sup>, valor próximo ao obtido experimentalmente de 1,480 mg g<sup>-1</sup>. Para o TQA verificou-se um valor de  $q_{eqd}$  de 0,540 mg g<sup>-1</sup> conforme o modelo de pseudo-primeira ordem e experimentalmente obteve-se 0,641 mg g<sup>-1</sup>. Para o TTQA o valor de  $q_{eqd}$  obtido pelo ajuste de pseudo-primeira ordem foi de 0,485 mg g<sup>-1</sup> e experimentalmente de 0,543 mg g<sup>-1</sup>.

Com base nos resultados obtidos foi verificado, conforme os valores de  $K_d$ , que em comparação a cinética do processo de adsorção (Tabela 9) os valores da

constante cinética de dessorção são maiores, indicando que esse processo ocorreu mais rapidamente.

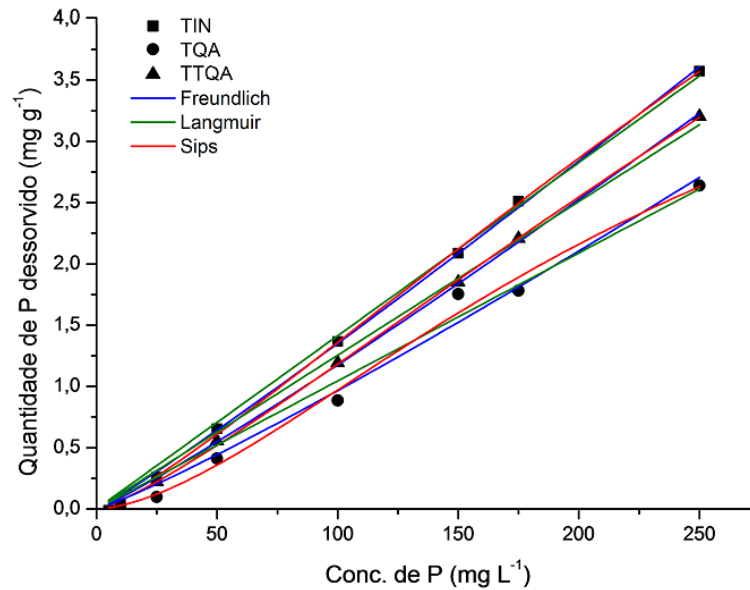
Durante ensaios de tempos curtos de dessorção de fósforo de zeólita natural (clinoptiolita) modificada utilizando água deionizada como solução regenerante, Dionisiou et al. (2013) verificaram que durante a dessorção a quantidade inicial de fósforo adsorvida não exercia grande influência na quantidade que era dessorvida, mas sim, o tempo de contato entre a solução regenerante e o adsorvente. Os autores verificaram que nas primeiras 24 horas a taxa de dessorção variou em 37% e 51% para os materiais que continham fósforo adsorvido nas quantidades de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  e de  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Ao término das 96 horas de ensaio os autores verificaram que a quantidade dessorvida em ambos os casos foi de  $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Com isso pode-se inferir que a quantidade máxima de fósforo dessorvido com a solução regenerante de  $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , segundo os dados obtidos pelo ensaio de cinética, correspondeu a 27,68%, 16,63% e 13,80% para os adsorventes *in natura*, quimicamente ativado e termoquimicamente ativado, respectivamente.

#### **6.4.2 Isotermas de dessorção**

As isotermas de dessorção de fósforo dos materiais cerâmicos são apresentadas na Figura 26 e os parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de isotermas na Tabela 16.

Figura 26. Isotermas de dessorção de fósforo nos três materiais adsorventes.



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 16. Parâmetros obtidos pelos ensaios de isotermas de dessorção.

Modelo	Adsorvente			
	Tijolo <i>in natura</i> (TIN)			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,072	0,0097	0,998
Langmuir	$1,95 \times 10^4$	*	$7,23 \times 10^{-7}$	0,996
Sips	16,72	0,818	0,0014	0,999
	Tijolo ativado quimicamente (TQA)			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,102	0,0013	0,998
Langmuir	$2,24 \times 10^4$	*	$5,61 \times 10^{-7}$	0,995
Sips	15,45	0,799	0,0014	0,999
	Tijolo ativado termoquimicamente (TTQA)			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,124	0,0054	0,986
Langmuir	$1,93 \times 10^4$	*	$5,41 \times 10^{-7}$	0,981
Sips	5,20	0,613	0,0041	0,990

Legenda: (\*) = valor não pode ser obtido pelo ajuste utilizado.

Fonte: Autoria própria (2019).

Foi possível verificar que os ajustes foram adequados, pela proximidade do  $R^2$  de 1 para os adsorventes, e que o modelo proposto por Sips melhor ajustou os dados experimentais.

O valor do coeficiente de heterogeneidade da superfície ( $n^{-1}$ ) demonstra que o processo de dessorção ocorreu mais acentuadamente para o TIN, seguido do TQA e do TTQA, devido à proximidade da unidade. Porém em comparação com o processo de adsorção verifica-se para todos os materiais que o processo de dessorção é menos favorecido devido à menor afinidade da solução regenerante com a superfície do adsorvente, haja visto que os valores se distanciaram de 1.

Para o TIN verificou-se que o valor de  $n^{-1}$  entre 0 e 1 no ajuste de Sips indica que a dessorção é favorável e ocorreu principalmente por atração eletrostática, característica do processo em multicamadas. Além disso, segundo o ajuste o valor máximo de fósforo dessorvido é de  $16,72 \text{ mg g}^{-1}$ , valor distinto ao encontrado experimentalmente de  $3,57 \text{ mg g}^{-1}$ .

Para o adsorvente TQA foi verificada quantidade máxima dessorvida experimentalmente de  $2,64 \text{ mg g}^{-1}$ , valor discrepante ao obtido pelo ajuste de  $15,45 \text{ mg g}^{-1}$ . O valor de  $n^{-1}$  confirma o favorecimento do processo, uma vez que também é menor do que 1.

Por fim, para o TTQA constatou-se que houve favorecimento da ocorrência do processo, pois o fator de heterogeneidade de superfície ficou entre 0 e 1. Além disso, segundo o modelo de Sips a quantidade máxima de fósforo dessorvida foi de  $5,20 \text{ mg g}^{-1}$ , valor mais próximo ao obtido experimentalmente de  $3,15 \text{ mg g}^{-1}$ .

Majoritariamente encontra-se na literatura em estudos de dessorção de fósforo resultados expressos em porcentagem da quantidade dessorvida, porém com falta de estudos que abordem os ajustes de modelos matemáticos para esse tipo de processo.

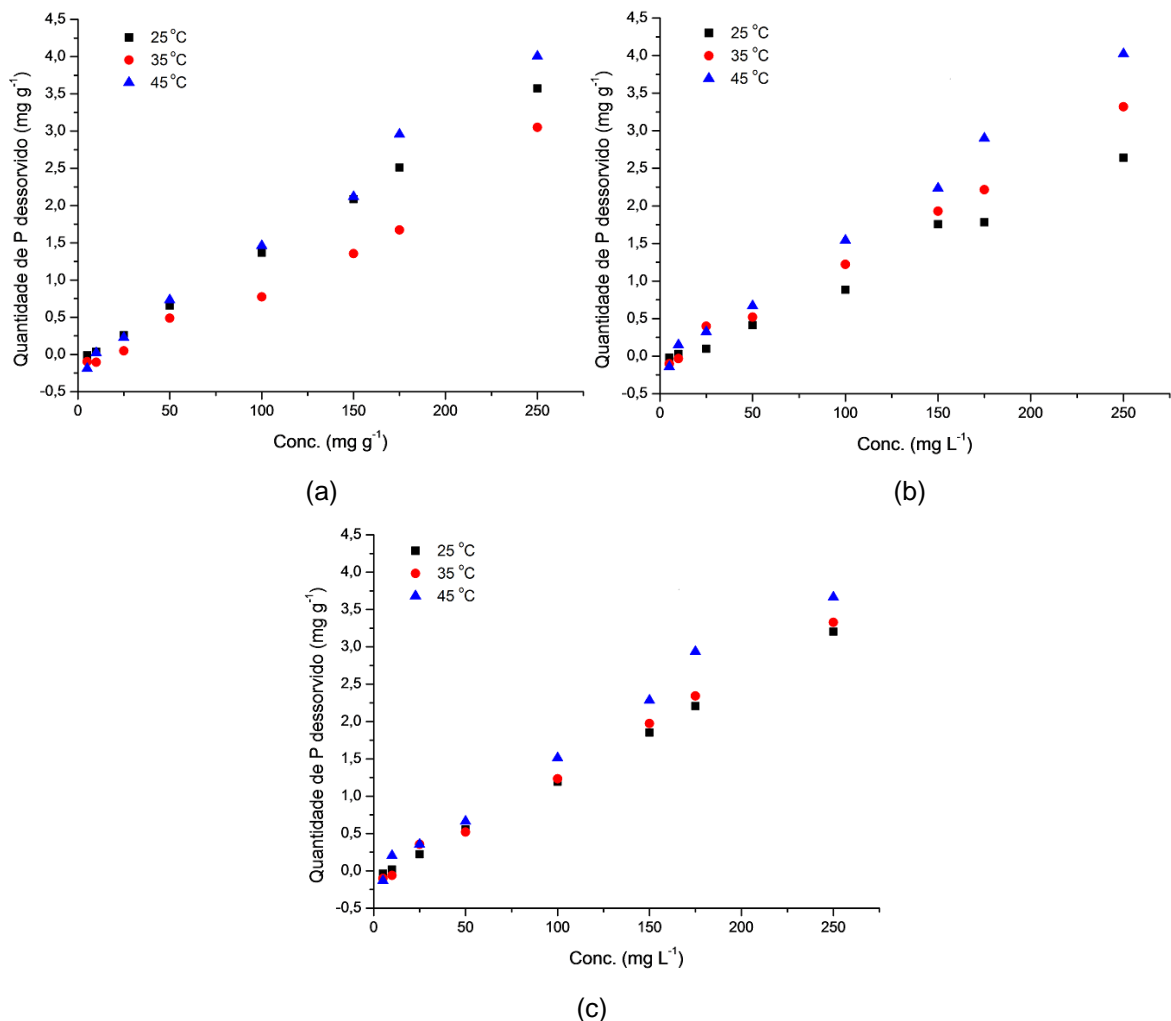
Um dos poucos exemplos é o estudo desenvolvido por Jalali e Peikam (2013) que obtiveram dessorção máxima de fósforo obtido pelo ajuste do modelo de Langmuir variando de  $191,7$  a  $1129,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , que corresponde a  $0,1917$  e  $1,1290 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente, em sedimentos de leito de rio utilizando solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) como regenerante.

Wang e Li (2010) reportaram que a quantidade máxima dessorvida não ultrapassa 15% na dessorção de fósforo em sedimentos de diferentes origens, como por exemplo, estuários, lagos e rios.

### 6.4.3 Termodinâmica de dessorção

Os resultados obtidos para as diferentes temperaturas exploradas no processo de dessorção de cada adsorvente são apresentados na Figura 27.

Figura 27. Resultados termodinâmicos da dessorção de fósforo nos materiais cerâmicos (a) TIN, (b) TQA e (c) TTQA.



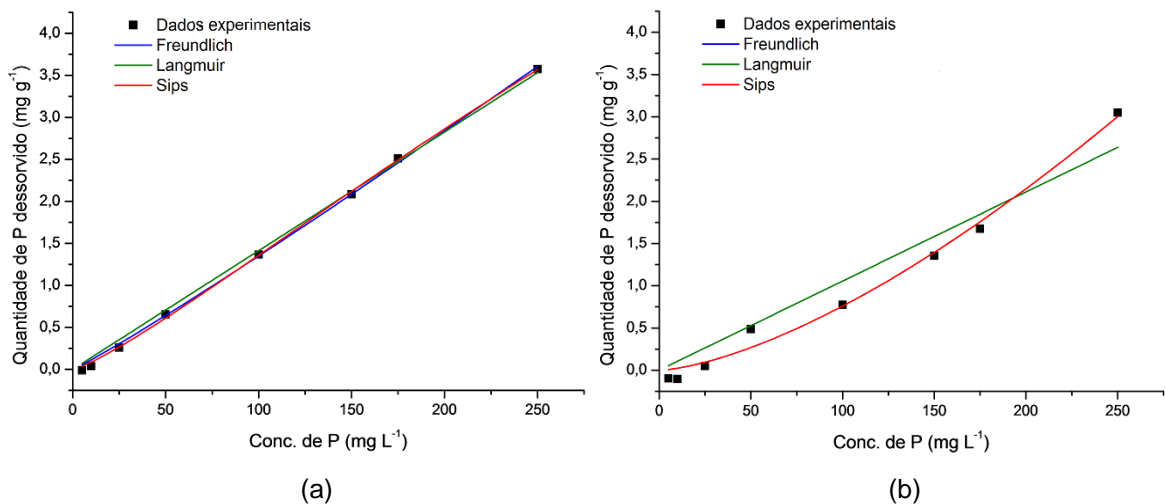
Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com os resultados constatou-se que o acréscimo de temperatura aumenta proporcionalmente a quantidade de fósforo dessorvido. Além disso, não é possível assegurar relação entre a temperatura e a quantidade dessorvida nas soluções menos concentradas.

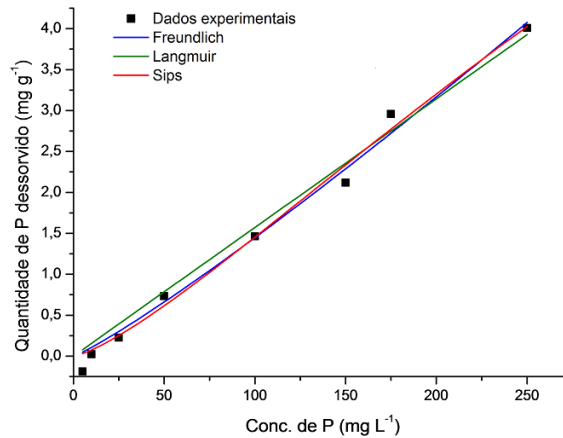
Pôde-se notar discrepância entre a temperatura e a quantidade fósforo dessorvido nos materiais sem e com pré-ativação. Para o TQA e TTQA observou-se a ordem decrescente de temperatura em relação à quantidade de adsorvato dessorvida de  $45\text{ }^{\circ}\text{C} > 35\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No caso do TIN observou-se a inversão de dois valores na escala de temperatura em função da quantidade dessorvida sendo essa de  $45\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C} > 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nas Figuras 28, 29 e 30 são apresentados os dados obtidos na termodinâmica de dessorção de cada material em diferentes temperaturas ajustados aos modelos Freundlich, Langmuir e Sips. Nas Tabelas 17, 18 e 19 estão representados os parâmetros obtidos nos ajustes.

**Figura 28. Termodinâmica de dessorção para o TIN conforme os modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.**







(c)

Fonte: Autoria própria (2019).

Para o TIN foi possível notar bom ajuste dos modelos aos dados experimentais com coeficiente de determinação próximo a 1. Os melhores ajustes foram obtidos a temperatura de 25 °C para o modelo de Sips com maior  $R^2$ .

Tabela 17. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo *in natura* a 25 °C, 35 °C e 45 °C.

Modelo	Temperatura			
	25 °C		35 °C	
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,072	$9,66 \times 10^{-3}$	0,998
Langmuir	$1,982 \times 10^4$	*	$7,13 \times 10^{-7}$	0,997
Sips	16,916	0,819	$1,36 \times 10^{-3}$	0,999
	35 °C		45 °C	
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,501	$7,58 \times 10^{-4}$	0,988
Langmuir	$7,528 \times 10^4$	*	$1,40 \times 10^{-7}$	0,938
Sips	$1,412 \times 10^4$	0,666	$1,43 \times 10^{-5}$	0,985
	45 °C		45 °C	
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,130	$7,94 \times 10^{-3}$	0,988
Langmuir	$3,67 \times 10^4$	*	$4,28 \times 10^{-7}$	0,983
Sips	16,133	0,757	$1,74 \times 10^{-3}$	0,987

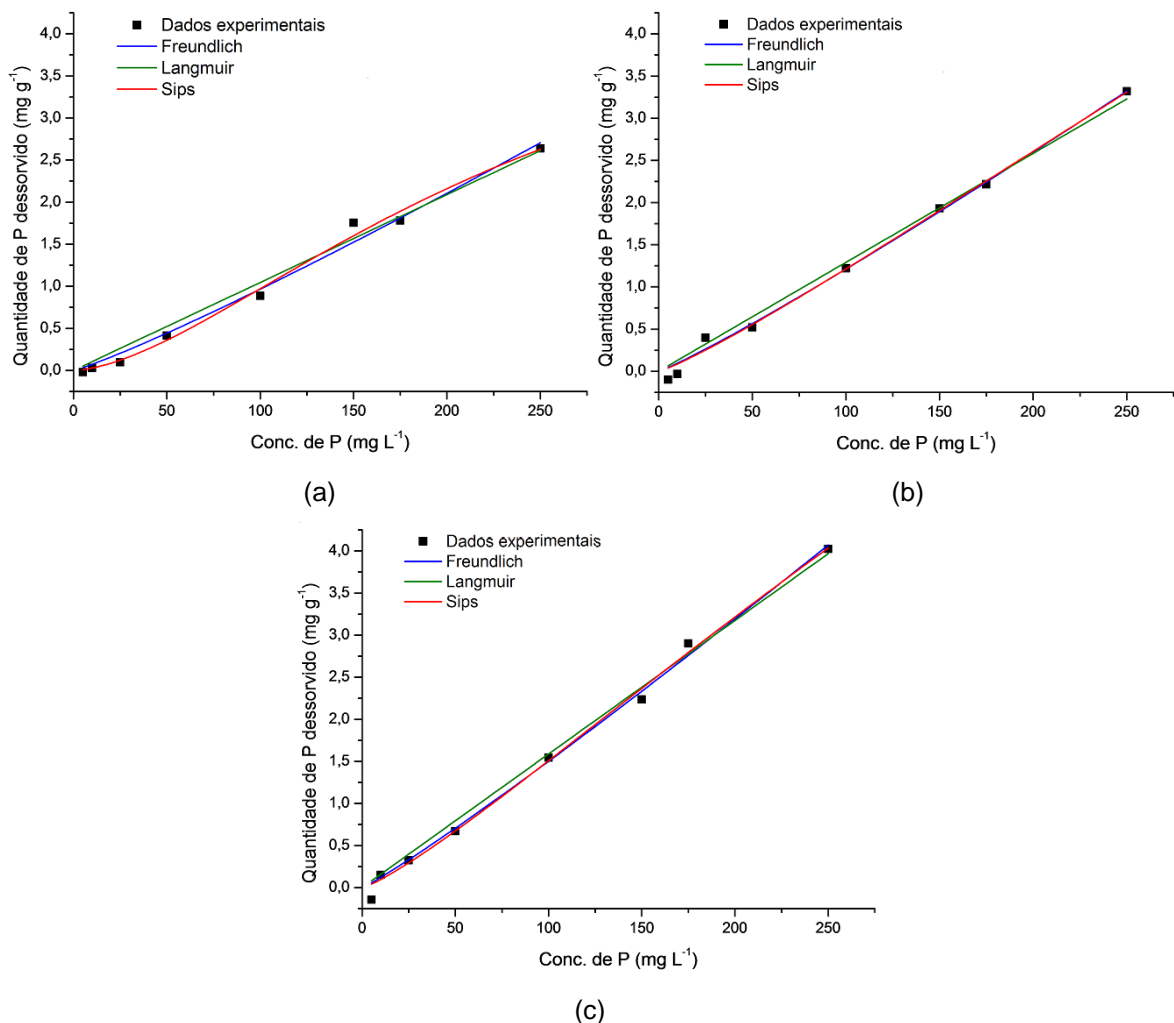
Legenda: (\*) = valor não pode ser obtido pelo ajuste utilizado.

Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com os dados da Tabela 17, o modelo de Sips demonstrou que a adsorção é favorável a 25 °C, com o valor de  $n^{-1}$  entre 0 e 1 e, mais próxima de 1. Além disso, segundo os dados do ajuste a quantidade máxima de fósforo desorvida foi de 16,92 mg g<sup>-1</sup>, porém experimentalmente o valor obtido foi de 3,57 mg g<sup>-1</sup>.

A isoterma de desorção de Sips para o TIN a 25 °C apresentou forma de “S” pouco acentuada, o que caracteriza forte competição entre o adsorvato e o solvente, indicando que isso pode ter favorecido a desorção segundo Giles et al. (1960).

**Figura 29. Termodinâmica de desorção para o TQA conforme os modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.**



Fonte: Autoria própria (2019).

Para o TQA, pode-se notar que os ajustes foram satisfatórios pela análise do coeficiente de determinação. Contudo, a melhor situação foi verificada para a temperatura de 45 °C.

**Tabela 18. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo quimicamente ativado a 25 °C, 35 °C e 45 °C.**

Modelo	Temperatura			
	25 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,124	$5,44 \times 10^{-3}$	0,986
Langmuir	$2,079 \times 10^4$	*	$5,03 \times 10^{-7}$	0,981
Sips	5,199	0,613	$4,06 \times 10^{-3}$	0,990
	35 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,101	$7,62 \times 10^{-3}$	0,993
Langmuir	$2,600 \times 10^4$	*	$4,97 \times 10^{-7}$	0,990
Sips	38,47	0,864	$5,19 \times 10^{-4}$	0,992
	45 °C			
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,089	$9,96 \times 10^{-3}$	0,994
Langmuir	$2,728 \times 10^4$	*	$5,82 \times 10^{-7}$	0,992
Sips	21,621	0,819	$1,20 \times 10^{-3}$	0,994

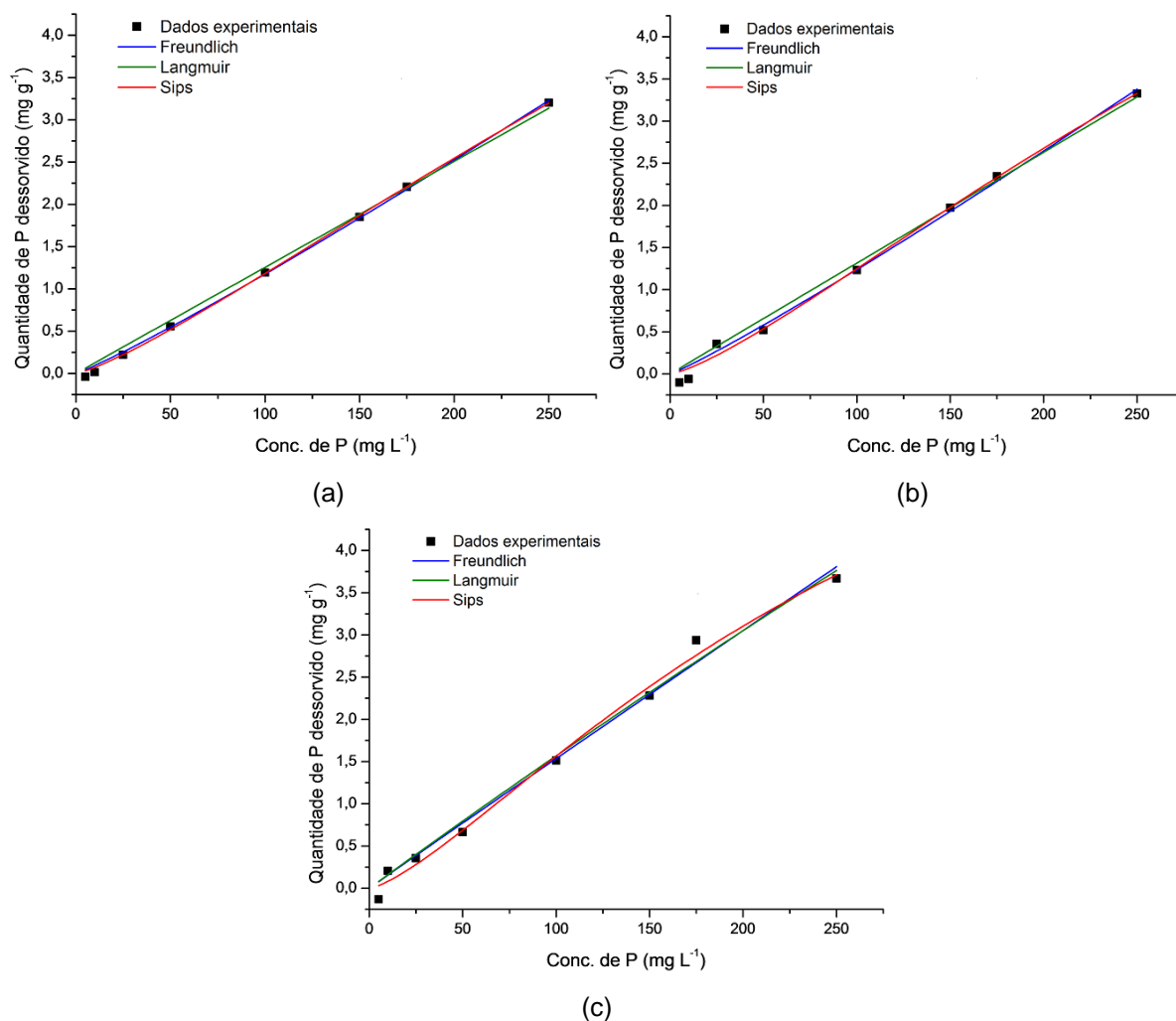
**Legenda: (\*) = valor não pode ser obtido pelo ajuste utilizado.**

**Fonte: Autoria própria (2019).**

Conforme os valores de  $R^2$ , o melhor ajuste foi o de Sips na temperatura de 45 °C. Foi possível confirmar que  $n^{-1}$  está entre 0 e 1, indicando favorecimento do processo, com a capacidade máxima de dessorção podendo chegar a  $21,62 \text{ mg g}^{-1}$ . Entretanto, o valor obtido experimentalmente foi de  $2,64 \text{ mg g}^{-1}$ .

Assim, como citado no caso do TIN, a isoterma também apresentou formato de “S”, indicando competitividade entre adsorvato e a solução regenerante, que provavelmente favoreceu a dessorção.

**Figura 30. Termodinâmica de dessorção para o TTQA conforme os modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.**



Fonte: Autoria própria (2019).

Para o TTQA foram obtidos ajustes com coeficiente de determinação próximo a 1, e com melhores ajustes, assim como para o TIN, na temperatura de 25 °C.

**Tabela 19. Parâmetros obtidos pelas isothermas de Freundlich, Langmuir e Sips para o tijolo termoquimicamente ativado a 25 °C, 35 °C e 45 °C.**

Modelo	Temperatura			
	25 °C		35 °C	
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,102	$7,34 \times 10^{-3}$	0,998
Langmuir	$2,405 \times 10^4$	*	$5,22 \times 10^{-7}$	0,995

Sips	15,446	0,799	$1,37 \times 10^{-3}$	0,999
<b>35 °C</b>				
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	1,096	$7,97 \times 10^{-3}$	0,993
Langmuir	$2,244 \times 10^4$	*	$5,86 \times 10^{-7}$	0,990
Sips	11,551	0,759	$2,01 \times 10^{-3}$	0,993
<b>45 °C</b>				
	$q_{\text{máx}} / (\text{mg g}^{-1})$	$n^{-1}$	$K / (\text{L mg}^{-1})$	$R^2$
Freundlich	*	0,991	$1,60 \times 10^{-2}$	0,987
Langmuir	56,605	*	$2,85 \times 10^{-4}$	0,988
Sips	8,209	0,731	$3,48 \times 10^{-3}$	0,990

**Legenda: (\*) = valor não pode ser obtido pelo ajuste utilizado.**

**Fonte: Aatoria própria (2019).**

Observou-se pelos parâmetros obtidos melhor ajuste do modelo de Sips a 25 °C ( $R^2$  0,999). O valor do coeficiente de heterogeneidade de superfície demonstrou favorecimento no processo de dessorção por estar menor do que 1. Ademais, a quantidade máxima indicada pelo ajuste foi de  $15,45 \text{ mg g}^{-1}$ , porém experimentalmente, na mesma temperatura, o valor de  $q_{\text{máx}}$  detectado foi de  $3,15 \text{ mg g}^{-1}$ .

A isoterma de Sips assim, como para o TIN tem formato de “S” indicando forte competição entre o fósforo adsorvido e os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) presentes na solução regenerante, que pode ter favorecido o processo de dessorção.

Na Tabela 20 são apresentados os dados dos parâmetros de variação padrão de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e da energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C no processo de dessorção de fósforo nos adsorventes, obtidos pela equação de Van't Hoff.

**Tabela 20. Parâmetros termodinâmicos da dessorção de fósforo nos adsorventes TIN, TQA e TTQA.**

Amostra	$\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	$R^2$	$\Delta G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		
				25 °C	35 °C	45 °C
TIN	-17,586	19,763	0,275	-23,478	-23,676	-23,873

TQA	9,614	-58,441	0,983	27,039	27,623	28,207
TTQA	-44,112	113,773	0,820	-78,033	-79,171	-80,309

**Fonte: Autoria própria (2019).**

A partir destes dados pode-se observar, de modo geral, que o processo de dessorção é termodinamicamente favorável e espontâneo para TIN e TTQA, e não espontâneo para o TQA.

Para o adsorvente *in natura*, o ajuste termodinâmico não foi muito bom, confirmado pelo  $R^2$  (0,275) bem abaixo de 1, possivelmente em função de que em 25 °C a quantidade dessorvida ter sido maior do que em 35 °C, ocorrendo essa inversão na quantidade dessorvida em detrimento do aumento de temperatura. Contudo, pode-se ter uma noção da espontaneidade do processo, haja vista que  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  resultaram em valores negativos e  $\Delta S^\circ$  positivo, caracterizando o processo como espontâneo.

Pelo valor da variação de entalpia verifica-se que o processo é exotérmico, necessitando da liberação na forma de calor, para que o processo ocorra e, em comparação com a adsorção a quantidade de energia liberada, para que a dessorção ocorra é maior. A entropia positiva indica um alto grau de desordem. Quanto a energia de Gibbs, ela aumenta conforme o aumento da temperatura, assim como a sua espontaneidade.

Para o TQA o processo foi caracterizado como não espontâneo, devido os valores da variação de entalpia e de energia de Gibbs serem positivos e da variação de entropia ser positiva (SINGH et al., 2018). O ajuste aos dados experimentais foi satisfatório ( $R^2$  0,983) e partir dos dados de  $\Delta H^\circ$  constatou-se que o processo é endotérmico, sendo preciso que haja absorção de energia em forma de calor para que ocorra a dessorção e o valor de  $\Delta S^\circ$  negativo evidencia que há uma baixo grau de desordem das moléculas na superfície do adsorvente, que dificultaria a dessorção. Além disso, os valores de  $\Delta G^\circ$  positivos demonstram que o processo é não espontâneo e que há um aumento na probabilidade de a reação ocorrer com o aumento da temperatura.

Para a cerâmica com a ativação termoquímica foram observados resultados similares ao adsorvente *in natura*, porém os ajuste foi bem mais significativo, com o coeficiente de determinação obtido de 0,820.

Na literatura não são reportados estudos em que a termodinâmica de dessorção de fósforo em materiais cerâmicos ou à base de argila é avaliada, para que sejam comparados aos resultados obtidos no presente trabalho. Por isso, faz-se necessário a realização de ensaios semelhantes, sobretudo para o TIN, com a finalidade de verificar se há concordância com os resultados obtidos.

## 7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos no desenvolvimento desse trabalho, foi possível concluir que:

Os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  se mostraram similares para os materiais TQA e TTQA que possuíam pré-ativação com cal dolomítica, resultando em 9,33 e 9,60, respectivamente. Estes valores alcalinos foram atribuídos principalmente à presença da cal e a formação de carbonatos e hidroxilas na superfície do material. Com isso a adsorção de fósforo nesses materiais é favorecida em pH ácido, neutro e levemente alcalino. O adsorvente TIN apresentou  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 4,00 indicando que o pH mais ácido, abaixo de 4,0, favorece a adsorção de ânions.

As análises de MEV demonstraram que a superfície de todos os materiais é irregular, apresentando poros e fissuras. Além disso, para os materiais com pré-ativação foi possível observar aumento na quantidade de regiões porosas, principalmente devido à formação de cristais de cálcio, provenientes da cal dolomítica. Além disso com as técnicas de EDS, FRX e DRX, constatou-se que a composição mineralógica dos materiais eram similares, compostos principalmente por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

Pelas demais análises de caracterização foi possível constatar que a maior parte do material utilizado nos ensaios, para todos os adsorventes, variavam na granulometria de 1,18 mm a 4,75 mm. Os materiais são macroporosos possuem área específica variando de 0,392 a 0,414  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . O ensaio de Chapelle mostrou que a ativação do adsorvente pelo uso de cal é favorável pelos altos teores de hidróxido de cálcio fixados na superfície do material.

Os ensaios em batelada demonstraram que as capacidades máximas de remoção de fósforo atingidas foram de 53% para o TIN, 85% para o TQA e 76% para o TTQA. Os tempos de equilíbrio foram relativamente longos, em torno de 48 horas para os adsorventes com pré-ativação e, mesmo após 96 horas não foi atingido o equilíbrio no material *in natura*. As quantidades máximas adsorvidas experimentalmente para os materiais TIN, TQA e TTQA foram de 2,11, 3,55 e 3,41  $\text{mg g}^{-1}$ .

No processo de adsorção os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados de modo satisfatório aos dados experimentais,



indicando que o processo pode ocorrer tanto por um modelo quanto pelo outro. O ensaio de isotermas indicou o modelo de Langmuir como melhor ajuste para o adsorvente *in natura*, demonstrando que o tipo de adsorção predominante leva à formação de monocamada, com capacidade máxima de adsorção de  $2,27 \text{ mg g}^{-1}$ . Para os adsorventes TQA e TTQA foram obtidos melhores ajustes pelo modelo de Sips, demonstrando que a adsorção pode seguir Freundlich ou Langmuir, dependendo da concentração do adsorvato. Não foi possível determinar a capacidade máxima de adsorção dos materiais devido ao caráter linear das isotermas, sendo as mesmas do tipo C, segundo a classificação de Giles.

Os dados termodinâmicos da adsorção demonstraram que os processos em todos os adsorventes são exotérmicos, que as moléculas do adsorvato possuem um alto grau de desordem e que o processo é espontâneo, conferindo um ótimo favorecimento à adsorção. Foi possível notar que o aumento na temperatura contribui favoravelmente a adsorção.

Na dessorção a solução regenerante que obteve os melhores rendimentos foi a de hidróxido de sódio (NaOH), obtendo índices de recuperação de fósforo de 127% para o TIN, 79% para o TQA e 76% para o TTQA. Pelos ensaios termodinâmicos observou-se que assim como na adsorção o aumento de temperatura favorece a dessorção, sendo que nos adsorventes *in natura* e com pré-ativação termoquímica esse processo é espontâneo e, no material com pré-ativação química ele é não espontâneo.

Os ensaios de cinética de dessorção mostraram que para o material cerâmico *in natura* o melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem e, para os materiais com pré-ativação química e termoquímica o melhor ajuste foi do modelo de pseudo-primeira ordem. As isotermas de equilíbrio para todos os materiais seguiram o modelo de Sips, indicando que o processo pode seguir Freundlich ou Langmuir, dependendo da concentração de fósforo adsorvida.

Na termodinâmica da dessorção foi possível notar que para TIN e TTQA o processo é favorável, evidenciado pelos valores negativos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  e positivo de  $\Delta S^\circ$ . Já para o adsorvente TQA o processo de dessorção foi considerado desfavorável por ser endotérmico, com baixo grau de desordenação das moléculas e não espontâneo, segundo os valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs, respectivamente.

De um modo geral foi determinado durante os processos de adsorção que para o material *in natura* a adsorção é química, para os materiais TQA e TTQA, a adsorção pode ser química se a concentração de fósforo for alta e, física se a concentração de fósforo for baixa. Pelos processos de dessorção foi constatada que ela pode seguir os modelos multicamada ou monocamada, porém o de multicamada é mais provável, por ser um tipo de adsorção reversível.

Como sugestões para trabalhos futuros são propostos:

- Avaliar a utilização de outros materiais na ativação dos adsorventes como por exemplo elementos metálicos como Fe;
- Verificar a capacidade de adsorção dos adsorventes TIN, TQA e TTQA com outros tipos de poluentes e com combinação de poluentes;
- Realizar adsorção de soluções de fósforo em diferentes concentrações a fim de verificar de que forma isso favorece a adsorção química ou física;
- Verificar o comportamento da adsorção de fósforo em esgotos sanitários ou efluentes industriais;
- Avaliar outras soluções regenerantes para dessorção, principalmente a utilização de soluções com pH ácido, nos materiais com pré-ativação.
- Realizar a adsorção e dessorção em sistema contínuo de colunas de leito fixo;
- Avaliar como os parâmetros temperatura, pH, vazão afluente e altura do leito na coluna influenciam nos processos de adsorção e dessorção.

## REFERÊNCIAS

\_\_\_\_\_. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR NM 76: Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.

\_\_\_\_\_. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR NM 248: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15895: Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010

AJMAL, Z.; MUHMOOD, A.; USMAN, M.; et al. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 528, p. 145–155, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.084>>.

AMORIM, W. B. **Avaliação da dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de bioissorção através de planejamento fatorial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. 122 f. 2000.

ANTUNES, E.; JACOB, M. V.; BRODIE, G.; SCHNEIDER, P. A. Isotherms, kinetics and mechanism analysis of phosphorus recovery from aqueous solution by calcium-rich biochar produced from biosolids via microwave pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 395–403, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.011>>.

ANVISA. Resolução 899. , v. 2003, 2003.

APHA, AMERICAN HEALTH ASSOCIATION. **Total phosphorus TP (mg L<sup>-1</sup>) (4500-PI) in samples of the influent and effluent of the systems**. 2012.

ARABYARMOHAMMADI, H.; SALARIRAD, M. M.; BEHNAMFARD, A. Characterization and Utilization of Clay-Based Construction and Demolition Wastes as Adsorbents for Zinc ( II ) Removal from Aqueous Solutions : an Equilibrium and Kinetic Study. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 00, n. 00, p. 1–13, 2013.

ATKINS, P.; PAULA, DE J. **Physical Chemistry 9th Edition**. RTC. 2013.

BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos - Parte II. **Cerâmica**, v. 58, p. 363–367, 2012.

BOMENI, I. Y.; NJOYA, A.; NGAPGUE, F.; et al. Ceramic with potential application of ngwenfon alluvial clays (noun , west cameroon ) in building construction : Mineralogy, physicochemical composition and thermal behaviour. **Construction and Building**

**Materials**, v. 182, p. 493–503, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.135>>.

CALVO, W. A.; ORTEGA, P.; VELASCO, M. J.; et al. Characterization of alumina-magnesia-carbon refractory bricks containing aluminium and silicon. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 8842–8855, 2018. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.069>>.

CASTELLAN, G. **Physical Chemistry**. 1983.

CHEN, X.; WU, L.; LIU, F.; et al. Performance and mechanisms of thermally treated bentonite for enhanced phosphate removal from wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**. 2018.

CULTRONE, G.; SEBASTIÁN, E.; CAZALLA, O.; et al. Ultrasound and mechanical tests combined with ANOVA to evaluate brick quality. **Ceramics International**, v. 27, n. 4, p. 401–406, 2001.

DAI, L.; TAN, F.; LI, H.; et al. Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 70–74, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.057>>.

DAVIS, M. L. **Water and wastewater engineering**. 2010.

DIONISIOU, N. S.; MATSI, T.; MISOPOLINOS, N. D. Phosphorus Adsorption – Desorption on a Surfactant-Modified Natural Zeolite : A Laboratory Study. **Water Air Soil Pollut.** p. 1-10, 2013.

DLUGOSZ, O.; BANACH, M. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigation of the adsorption of  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  on vermiculite. **Journal of Molecular Liquids**. v. 258, p. 295-309, 2018.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F.; DAL BÓ, M. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 218–222, 2014. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132014000200009&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000200009&lng=pt&tlng=pt)>.

ELICHE-QUESADA, D.; FELIPE-SESÉ, M. A.; LÓPEZ-PÉREZ, J. A.; INFANTES-MOLINA, A. Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 463–475, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.181>>.

FAKHFAKH, N.; DAMMAK, N.; BENZINA, M. Breakthrough modeling and experimental design for o -xylene dynamic adsorption onto clay material. **Environmental Science and Pollution Research**, 2017.

FANG, H.; CUI, Z.; HE, G.; HUANG, L.; CHEN, M. Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology.

**Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 357–367, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.133>>.

FARIA, L. A. S. **Síntese, caracterização e estudo do processo de adsorção de filmes de nanocompósitos de pvdf / argila**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 63 f. 2015.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge : usefulness in sorption studies. **Environ Chem Lett**, p. 79–84, 2009.

FONSECA, C. G.; de CARVALHO, G. S. G.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A.; Na<sup>+</sup> as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 132-140, 2016.

FORT, J.; VEJMEJKOVÁ, E.; KONAKOVÁ, D.; ALBLOVÁ, N.; CÁCHOVÁ, M.; KEPPERT, M.; ROVNANÍKOVÁ, P.; CERNÝ, R. Application of waste brick powder in alkali activated aluminosilicates : Functional and environmental aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 714–725, 2018.

GARCIA, E.; JUNIOR, M. C.; QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. Resíduo de Cerâmica Vermelha ( RCV ): Uma Alternativa como Material Pozolânico. **Cerâmica Industrial**, n. 19, v. 4, p. 31-38, 2014.

GAVA, G. H. **Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção de fósforo em solução aquosa**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 79 f. 2018.

GE, J.; MENG, X.; SONG, Y.; TERRACCIANO, A. Effect of phosphate releasing in activated sludge on phosphorus removal from municipal wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, p. 1–8, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.09.004>>.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI.\* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. , v. 846, 1960.

GOBBI, A. **Atividade Pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil). Universidade Federal do Paraná. 146 f. 2014.

GU, D.; ZHU, X.; VONGSAY, T.; HUANG, M. Phosphorus and Nitrogen Removal Using Novel Porous Bricks Incorporated with Wastes and Minerals. **Pol. J. Environ. Stud.**, v. 22, n. 5, p. 1349–1356, 2013.

HAMDI, N.; SRASRA, E. Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 4, p. 617–623, 2012. The Research Centre for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60791-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60791-2)>.

HINOJOSA, E. A. L. **Remoção de matéria orgânica e cor de efluente kraft por adsorção usando carvão ativado e argila**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 87 f. 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1999.

HOLANDA, C. A. **Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão. 107 f. 2010.

HOPPEN, M. I. **Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu in natura e funcionalizado com HNO<sub>3</sub>**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 189 f. 2017.

IPEA, INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Construção Civil**. 2012. Disponível em: <[http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120911\\_relatorio\\_construcao\\_civil.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120911_relatorio_construcao_civil.pdf)>

JALALI, M.; PEIKAM, E. N. Phosphorus sorption – desorption behaviour of river bed sediments in the Abshineh river , Hamedan, Iran, related to their composition. **Environ Monit Assess**. v. 1, p. 537–552, 2013.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>>.

KONG, L.; TIAN, Y.; LI, N.; et al. Highly-effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nano-porous palygorskite matrix with embedded lanthanum hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 162, n. June, p. 507–517, 2018a. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.005>>.

KÖSE, T. E.; KIVANÇ, B. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 34–39, 2011.

KUBE, M.; JEFFERSON, B.; FAN, L.; RODDICK, F. The impact of wastewater characteristics, algal species selection and immobilisation on simultaneous nitrogen and phosphorus removal. **Algal Research**, v. 31, n. January, p. 478–488, 2018.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 327–336, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.063>>.

LALLEY, J.; HAN, C.; LI, X.; DIONYSIOU, D. D.; NADAGOUDA, M. N. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

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

LIMA, M. X.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; et al. Performance of different substrates in constructed wetlands planted with *E. crassipes* treating low-strength sewage under subtropical conditions. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 1365–1373, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.342>>.

LIMOUSIN, G., GAUDET, J. P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHÈS, V., KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249–275, 2007.

LIN, J.; ZHAN, Y.; WANG, H.; et al. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide. **Chemical Engineering Journal**. v. 309, p. 118–129, 2017.

LIU, D.; WANG, C.; MEI, X.; ZHANG, C. Environmental performance, mechanical and microstructure analysis of non-fired bricks containing water-based drilling cuttings of shale gas. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 215–225, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.107>>.

MA, A.; ABUSHAIKHA, A.; ALLEN, S. J.; MCKAY, G. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 1–10, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.135>>.

MACIOSKI, G. **Estudo da álcali-ativação de pó de blocos cerâmicos com cal hidratada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 173 f. 2017.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering - Treatment and Reuse**. McGraw-Hill Higher Education, 4 ed. 2003.

METCALF & EDDY. **Water Reuse: Issues, technologies, and applications**. McGraw-Hill Higher Education, 1 ed. 2007.

MIRANDA, E. D. E. S. **Argila caulinita da região norte do Brasil: Caracterização e aplicação como adsorvente de compostos orgânicos (BTX) e oxianions de cromo hexavalente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. 2014.

MITROGIANNIS, D.; PSYCHOYOU, M.; BAZIOTIS, I.; et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)<sub>2</sub> treated natural clinoptilolite.

**Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 510–522, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.063>>.

MITTAL, A.; KURUP, L.; MITTAL, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 243–248, 2007.

MOHARAMI, S.; JALALI, M. Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 328–339, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.114>>.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, 2014.

NAVRÁTILOVÁ, E.; ROVNANÍKOVÁ, P. Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 530–539, 2016.

NEUMANN, M. G., GESSNER, F., CIONE, A. P. P., SARTORI, R. A., CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 1109–1112, 2000.

NGUYEN, T. A. H.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; et al. Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 750–762, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.047>>.

PANAGIOTOU, E.; KAFA, N.; KOUTSOKERAS, L.; et al. Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 419–428, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.014>>.

PARK, J.; REGABULTO, J. R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 239–252, 1995.

PAWAR, R. R.; LALHMUNSIAMA; GUPTA, P.; et al. Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1315–1324, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.008>>.

POMPÊO, M. L. M., MOSCHINI-CARLOS, V. *Macrófitas aquáticas e perifíton*. , 2003.

PUREZA, J. C. C. **Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 148 f. 2004.



RATHORE, V. K.; MONDAL, P. Stabilization of arsenic and fluoride bearing spent adsorbent in clay bricks : Preparation , characterization and leaching studies. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 160–169, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.081>>.

SAEED, T.; SUN, G. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands : Dependency on environmental parameters , operating conditions and supporting media. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 429–448, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.011>>.

SALGOT, MIQUEL; FOLCH, M. Wastewater treatment and water reuse. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 2, p. 64–74, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.005>>.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1989–1994, 2009.

SILVA, A. B. C.; DE FREITAS ANDRADE, R. M.; FREIRE, F. B.; et al. Application of red clay as adsorbent in the removal of textile dye Direct Blue of an aqueous solution. **Materia-Rio De Janeiro**, v. 22, n. 3, 2017.

SINCERO, A.; SINCERO, G. **Physical-chemical treatment of water and wastewater**. 2002.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>>.

SUTCU, M. Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2819–2827, 2015. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.102>>.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Departamento de Solos - UFRGS. 2 ed. 174 p., 1995.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology & Design**. 1998.

TOSETTO, M. D. S. **Tratamento terciário de esgoto sanitário para fins de reúso urbano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas. 250 f. 2005.

TSENG, J. Y.; CHANG, C. Y.; CHANG, C. F.; et al. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 370–377, 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de**

**esgotos**. 4 ed. 472 p. 2014.

WANG, D.; CHEN, N.; YU, Y.; HU, W.; FENG, C. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 277–284, 2016. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.039>>.

WANG, Q.; LI, Y. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. **J Soils Sediments**. p. 1159–1173, 2010.

WANG, S.; KONG, L.; LONG, J.; et al. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: Isotherm, kinetic and transformation studies. **Chemosphere**, v. 195, p. 666–672, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.101>>.

WHITE, S. A.; TAYLOR, M. D.; ALBANO, J. P.; WHITWELL, T.; KLAINE, S. J. Phosphorus retention in lab and field-scale subsurface-flow wetlands treating plant nursery runoff. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 12, p. 1968–1976, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.08.009>>.

YUAN, L.; QIU, Z.; YANG, J.; et al. Adsorption performance and mechanism for phosphate removal by cerium hydroxide loaded on molecular sieve. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1–11, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.017>>.